

## ФИЗИКА

УДК 541.182:535.36

*М. П. Петров, А. В. Войтылов, В. В. Войтылов, А. А. Трусов***ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ\***

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

В работе описана природа электрооптических явлений, наблюдаемых в коллоидных системах, указаны особенности этих явлений в коллоидах по сравнению с электрооптикой гомогенных сред. Среди всех видов оптических изменений, наведённых электрическим полем в коллоидах, можно выделить двойное лучепреломление, дихроизм, электрическое светорассеяние (изменение интенсивности рассеянного света, связанное с ориентационной упорядоченностью частиц в поле) и анизотропию светорассеяния (разность интенсивностей рассеяния света, поляризованного параллельно и ортогонально внешнему электрическому полю). Наиболее ярко выраженными электрооптическими явлениями в коллоидах, размеры частиц которых сравнимы с длиной волны света, являются анизотропия светорассеяния и обусловленный ею консервативный дихроизм. Развитые на данный момент электрооптические методы исследования коллоидных систем также приведены в работе. Особое внимание уделено методам, разработанным отечественной школой электрооптики. Эти методы основаны на изучении электрооптических явлений, обусловленных наведёнными дихроизмом электрическими полями различного вида. Также приведены некоторые результаты изучения таких характеристик частиц, как их электрическая поляризуемость, удельная поверхностная проводимость, постоянный электрический дипольный момент и размер. Приведены результаты экспериментальной проверки теории поляризации двойного электрического слоя межфазной границы. Библиогр. 94 назв. Ил. 2. Табл. 1.

*Ключевые слова:* коллоид, электрооптический эффект, электрическое двулучепреломление, электрический дихроизм, электрическое светорассеяние, дитиндализм, полидисперсность, электрическая поляризуемость, удельная поверхностная проводимость, постоянный электрический дипольный момент.

**Для цитирования:** Петров М. П., Войтылов А. В., Войтылов В. В., Трусов А. А. Электрооптические свойства коллоидных систем // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 2. С. 102–130. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.201

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-03-00495а.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2017

## ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES OF COLLOIDS

St. Petersburg State University,

7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

In this paper we describe the nature of electro-optical phenomena observed in colloid systems, and the peculiarities of effects compared to electro-optics of homogenous media are discussed. Among the different types of optical phenomena induced in colloids by electric fields we here emphasize birefringence, dichroism, electric light scattering (alteration of intensity of scattered light caused by particle orientation in electric field) and anisotropy of light scattering (difference of light intensity scattered parallel and orthogonal to the applied external electric field). The brightest electro-optical effects in colloids with particle size comparable to light wave length are anisotropy of light scattering and conservative dichroism. The electro-optical techniques that have been developed so far are also discussed in this paper. Special attention is paid to the techniques based on the study of dichroism caused by electric fields of different types which were developed by the Russian school of electro-optics. The results of the study of such particle characteristics as electric polarizability, specific surface conductivity, permanent dipole moment and particle size are presented. The results of experimental verification of the theory of double electric layer polarizability of the interface are presented. Refs 94. Figs 2. Tables 1.

**Keywords:** colloid, electro-optical effect, electric birefringence, electric dichroism, electric light scattering, dityndallism, polydispersity, electric polarizability, specific surface conductivity, permanent dipole moment.

**For citation:** Petrov M. P., Voitylov A. V., Vojtylov V. V., Trusov A. A. Electro-optical properties of colloids. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017, vol. 4 (62), issue 2, pp. 102–130. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.201

**Введение.** Электрооптические исследования коллоидов сопутствовали исследованию эффекта Керра в чисто молекулярных средах, открытого в 1875 г. В первой половине XX в. изучение электрооптических свойств газов, жидкостей, низко- и макромолекулярных растворов велось интенсивно, в то время как изучение электрооптических свойств коллоидов носило эпизодический характер по причине трудности теоретического описания наблюдаемых эффектов. Результаты исследований поляризуемости, постоянного дипольного момента и структуры молекул электрооптическими методами привели во второй половине XX столетия к систематическим исследованиям коллоидов электрооптиками Германии, Франции, США, России, Болгарии и Японии. В 1960-х гг. группу исследователей электрооптических свойств коллоидов в Ленинградском университете основал и возглавил Никита Алексеевич Толстой. Он родился 27 февраля 1917 г., и в этом году исполняется 100 лет со дня его рождения, что и определило круг вопросов, рассматриваемых в данной обзорной статье.

Коллоиды — гетерогенные системы. Дисперсную фазу составляют частицы надмолекулярных размеров, взвешенные в жидкости — дисперсионной среде. Основная концепция ориентационной теории Ланжевена—Борна [1], объясняющей эффект Керра в однофазных системах, обосновывает возможность наблюдения электрооптических эффектов в коллоидах. Согласно этой теории рассматривается воздействие внешнего электрического поля на не взаимодействующие между собой электрически анизотропные и хаотически ориентированные частицы, которое приводит к упорядоченности их ориентации. Такая ориентация микроскопических частиц, входящих в макроскопическую систему, сопровождается появлением анизотропии её свойств. Анизотропия оптических свойств, наведённая электрическим полем, определяет природу электрооптических явлений.

Электрооптические явления в коллоидах наблюдаются при воздействии на них полем низкой напряжённости, в которых достигается ориентационная упорядоченность не взаимодействующих частиц (если коллоид разбавлен), а ориентацию молекул дисперсионной среды можно считать хаотической. Это обосновывает применимость к коллоидам теории Ланжевена—Борна, разработанной для газов. Различие между ориентацией молекул в газе и частиц в коллоиде состоит в том, что в газе достижима только слабая степень ориентации молекул на фоне их броуновского движения, даже если поле велико и близко к полю пробоя, а в коллоиде ориентацию частиц можно менять от хаотической до практически полной вдоль поля. В ряде случаев движение частиц в поле можно рассматривать как чисто механическое. Этим особенностям ориентации частиц уделялось особое внимание исследователями группы Н. А. Толстого. Другой момент, на котором акцентировал внимание Н. А. Толстой, состоял в том, что наблюдаемая в поле оптическая анизотропия определяется не теми же оптическими характеристиками, которые учитываются в электрооптике однофазных систем. Ещё одна особенность, которую первым выделил Ч. О'Конски [2], состояла в том, что на поляризуемость, учитываемую при описании ориентации частиц в поле, существенное влияние оказывает их поверхностная проводимость.

Привлекательной чертой электрооптических эффектов в коллоидных системах является то, что они ярко выражены, а также имеют большие времена релаксации. Это облегчает измерения и создаёт хорошие условия для изучения электрических характеристик и размеров частиц. Сложность электрооптики коллоидов связана с необходимостью учитывать распределение частиц по размерам, так как большинство коллоидов полидисперсны, а частицы со временем легко образуют агрегаты. Другая сложность заключается в том, что при построении строгой теории необходимо учитывать особенности рассеяния света несферическими и соизмеримыми с длиной световой волны частицами. Если для расчёта функций распределения частиц по размерам, значениям их поляризуемости и параметрам формы за последние 2 десятилетия были найдены методы и подходы [3–9], то строгое описание наведённой полем оптической анизотропии в коллоидах — более сложная задача, которая решена только частично [10–19].

**Электрооптические явления.** Авторы публикации не претендуют на полноту изложения всех методов и результатов электрооптических исследований коллоидов, а ограничились анализом основных, часто используемых, и тех, в развитии которых они принимали непосредственное участие. Природа наведённой полем оптической анизотропии в коллоидах рассматривалась в работах Хеллера [20, 21], Бенуа [22, 23], О'Конски [2], Толстого и Феофилова [24], Стоилова [25], Дженнингса [19], Хлебцова [13, 14] и других авторов. Однако часть выводов, полученных при решении данной оптической задачи, содержала противоречия, связанные с различием подходов разных научных школ. Среди всех видов оптической анизотропии, связанной с ориентацией частиц вдоль поля, основное внимание было уделено следующим.

1. Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) — появление разности показателей преломления для световых лучей, проходящих перпендикулярно приложенному к коллоиду полю и линейно поляризованных, один вдоль, а другой перпендикулярно полю.

2. Электрический дихроизм (ЭД) — появление разности коэффициентов ослабления лучей света, проходящих перпендикулярно полю и линейно поляризованных вдоль и перпендикулярно полю. Наведенный дихроизм может иметь две причины. Первая из них связана с зависимостью коэффициента поглощения света от направления линейной поляризации падающего луча — это консумптивный дихроизм. Вторая причина связана

с зависимостью коэффициента рассеяния света от направления линейной поляризации падающего луча — это консервативный дихроизм.

3. Электрическое рассеяние света (ЭРС) — изменение интенсивности и степени деполяризации рассеянного под углом света. Падающий свет может быть как не поляризован, так и линейно поляризован, а измеряется как полная интенсивность рассеянного луча, так и его составляющих, поляризованных перпендикулярно и параллельно плоскости рассеяния. Следует отметить, что изменение общей интенсивности рассеянного частицами света под действием поля приводит к изменению интенсивности прошедшего сквозь коллоид света, даже если падающий свет не поляризован.

**Двойное лучепреломление и дихроизм в электрическом поле.** Большая часть электрооптических исследований связана с использованием ячейки Керра и с изучением прошедшего сквозь неё света, а именно, с измерением наведённых полем в ячейке ЭДЛ и ЭД. При изучении электрооптических эффектов в проходящем свете, как правило, используется оптическая методика, близкая к той, которая применяется при измерении константы Керра в газах и жидкостях. Оптическая часть экспериментальных установок для таких исследований, в наиболее полной комплектации, изображена на рис. 1. В ряде методик используется только часть изображённых на ней элементов.

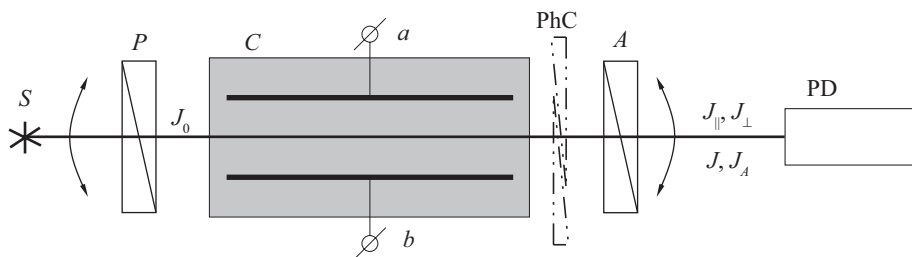


Рис. 1. Оптическая схема измерения ЭДЛ и ЭД коллоида в ячейке Керра:  
пояснения в тексте

Рассмотрим основные возможности экспериментальных установок, основанных на данной оптической схеме. Узкий пучок монохроматического света от источника ( $S$ ) направлен на оптически анизотропную систему перпендикулярно оси её симметрии. Такой системой в нашем случае, является ячейка Керра ( $C$ ), заполненная коллоидом с частицами, ориентированными электрическим полем между плоскопараллельными электродами ячейки. Расположенный на лимбе перед ячейкой поляризатор ( $P$ ) задаёт угол между электрическим вектором проходящей сквозь него световой волны и вектором электрического поля в ячейке. В случае двойного лучепреломления (ДЛП) этот угол обычно равен  $\pi/4$ , а в случае дихроизма измерения проводятся при углах  $0$  и  $\pi/2$ . Второй поляризатор ( $A$ ) является анализатором. Он расположен на лимбе и вращение его позволяет определять интенсивности прошедшего ячейку ( $C$ ) света  $J_A$  и  $J$  при наличии и отсутствии ориентации частиц в коллоиде соответственно. Если при прохождении сквозь ячейку световой луч не меняет поляризации, то  $J_A = 0$ . Появление в ячейке ДЛП под действием поля меняет линейную поляризацию прошедшего света на эллиптическую. Как следствие, отлична от нуля разность фаз  $\delta$  колебаний электрических векторов обыкновенного и необыкновенного лучей, определяющая величину ДЛП и  $J_A \neq 0$ . Если среда в ячейке не обладает дихроизмом, а  $\delta < \pi/2$ , то выполняется соотношение  $\tan^2 \delta = J_A/J$ , а если  $\delta \ll 1$ , то  $\delta^2 = J_A/J$ . Для определения отношения  $J_A/J$  достаточно измерить интенсивности прошедшего света при двух положениях анализатора. При непосредственном измерении  $\delta$  используется фазовый компенсатор (PhC)

расположенный между ячейкой и анализатором. Разность фаз  $\delta$  при этом компенсируется, эллиптически поляризованный свет после ячейки превращается снова в линейно поляризованный, и анализатор, скрещённый с поляризатором, его не пропускает. В качестве (PhC) обычно используется закреплённая на лимбе четвертьволновая пластинка, либо вторая ячейка Керра, заполненная известным веществом и создающая измеряемый фазовый сдвиг, компенсирующий  $\delta$  в поле заданной величины. Однако, компенсационный метод применим только для измерения ДЛП, которое не меняется со временем, так как необходим достаточно большой промежуток времени, чтобы компенсатор успевал настроиться на фазовый сдвиг  $-\delta$ . При изучении свободной и вынужденной релаксации ЭДЛ (процесса установления ДЛП в поле) анализируется временная зависимость  $J_A(t)$  и определяется  $J$ . В ряде случаев свет от источника подаётся короткими импульсами с целью повышения отношения сигнал—шум измеряемых интенсивностей светового сигнала.

Если в исследуемой системе отсутствует ЭДЛ, но она обладает ЭД, то световой пучок после ячейки остаётся линейно поляризованным, линия его поляризации в поле поворачивается на некоторый угол  $\psi$ , и часть энергии светового пучка проходит сквозь скрещённые поляризатор и анализатор [24]. Повернув анализатор  $A$  на угол  $\psi$  можно снова добиться того, что  $J_A = 0$ . Однако такой метод вряд ли применим к оптически активным средам. Также в случае систем, обладающих ДЛП, часть светового пучка проходит через анализатор при любом угле его поворота.

Дихроизм гораздо проще измеряется, если в схеме, изображённой на рис. 1, отсутствуют фазовая пластинка (PhC) и анализатор (A). В этом случае угол между электрическим вектором световой волны и электрическим вектором поля в ячейке задаётся равным 0 и  $\pi/2$ , а измеряются интенсивности прошедшего через ячейку (C) света  $J_{||}$  и  $J_{\perp}$ , соответствующие этим углам. При отсутствии поля в ячейке  $J_{||} = J_{\perp} = J$ . Величину дихроизма, созданного полем, можно определить соотношением  $A = (J_{||} - J_{\perp})/J$ . Эту величину также можно определять используя методику исследования ДЛП, измеряя отношение  $J_A/J$  со скрещёнными поляризаторами, если ДЛП отсутствует. В этом случае  $J_A/J = A^2/16$ , а угол поворота плоскости поляризации света средой, обладающей дихроизмом, равен  $\psi = \arctan(A/4)$ , если  $A \ll 1$ . Однако, эта часто используемая методика не позволяет различать ЭДЛ и ЭД, если не использовать компенсатор, а наблюдаемые эффекты не велики.

Первое сообщение о ДЛП в коллоидах, но не в электрическом, а в магнитном поле, сделал Д. Керр [26]. До Керра, согласно П. Шолтену [27], было известно, что магнитное поле меняет прозрачность коллоидов. Такие исследования проводил Ч. Уолкер [28]. Коллоиды содержали тонко измельчённую пудру оксидов железа, которая взбалтывалась в воде. Частицы были столь мелкими, что системы не меняли своих оптических свойств длительное время. Через 26 лет после открытия наведённого электрическим полем ДЛП в стеклах и жидкостях Керр исследовал ДЛП и дихроизм коллоидов магнетита. Он считал появление этих оптических свойств очевидным фактом, полагая, что частицы образуют невидимые глазом нитевидные структуры вдоль силовых линий магнитного поля, которые поляризуют свет и создают ДЛП. Годом позднее К. Маджорана сообщил о более детальных исследованиях ДЛП и дихроизма в магнитном поле ряда коллоидов, частицы которых имели разную структуру и были получены диализом из хлорного железа для фармакологических целей [29–35]. Отмечалось, что наиболее яркие эффекты создают коллоиды, которые отстаивались порядка 20 лет. Ещё годом позднее А. Шмаус сообщил, что размеры частиц таких коллоидов не превышают 50 нм, а также об изменении характеристик рассеянного света коллоидами под действием маг-

нитного поля [36, 37]. В проведённых исследованиях компенсатор не использовался, дихроизм определялся по различию  $J_{\parallel}$  и  $J_{\perp}$  в поле при вращении поляризатора ( $P$ ), а ДЛП определялось по отсутствию полного затемнения прошедшего луча ( $J_A \neq 0$ ) без использования компенсатора [1]. Даже в слабых магнитных полях появлялось существенное ДЛП, что позволило заключить, что оно имеет гигантскую величину по сравнению с ДЛП в жидкостях. Изучение ДЛП в магнитном поле (МДЛ) стимулировало изучение коллоидов и в электрическом поле (ЭДЛ). Первые наиболее детальные исследования электрооптических свойств коллоидов были проведены Х. Френдлихом и Х. Диссельхорстом [38]. Ими отмечалось, что особенности рассеяния света коллоидами должны вносить свои коррективы в электрооптический эффект, и измеряемое отношение  $J_A/J$  при помощи скрещённых поляризатора и анализатора не следует связывать только со сдвигом фаз  $\delta$ . В. Хеллер указывал, что эффект, обусловленный прохождением света сквозь заполненную коллоидом ячейку Керра, расположенную между скрещёнными поляризаторами, следовало бы называть эффектом Диссельхорста—Френдлиха, а не Керра, так как эффект связан с ДЛП только частично [20], а возможно и совсем не связан. Подтверждают справедливость утверждений В. Хеллера исследования Г. Мюллера, который планировал использовать эффект Керра, легко наблюдаемый в коллоидах, для определения напряжённости электрического поля в полостях сложной конфигурации [39]. Изучая ДЛП коллоидов бентонита, он пришел к выводу, что легко измеряемое изменение фаз обыкновенного и необыкновенного лучей в коллоидах может быть достигнуто только в коллоидах с частицами размером менее 20 нм [40]. Такие коллоиды, обладая частицами с размерами, малыми по сравнению с длиной световой волны  $\lambda$ , слабо рассеивают свет. Э. В. Шпольский, обсуждая возможность использования ЭДЛ коллоидов, отмечает: «Многие из коллоидов, обнаруживающих аномально высокое значение постоянной Керра, непригодны для практического применения по следующим причинам: а) они недостаточно прозрачны; б) эффект Керра в этих коллоидах обнаруживает насыщение и несмотря на то, что постоянная Керра велика для малых значений поля, максимально достижимое значение разности фаз оказывается меньшим, чем полученное даже с нитробензолом...» [41]. Здесь следует напомнить, что даже в полях, близких к полю пробоя, наблюдаемый фазовый сдвиг  $\delta$  в нитробензоле не составляет более 3–4% от максимально возможного, отвечающего полной ориентации вдоль поля диполей молекул нитробензола.

Для объяснения отмеченной Э. В. Шпольским несогласованности величин константы Керра и фазового сдвига  $\delta$  большинства коллоидов возможно предположить, что ДЛП в коллоидах связано не с частицами, а с молекулами жидкой дисперсионной среды, особенно если она состоит из полярных молекул. У поверхности частиц в пограничном слое, как полагали Н. А. Толстой, Б. В. Дерягин и многие другие исследователи [42, 43], дипольные моменты полярных молекул упорядочены. Объём слоя упорядоченных молекул мал, как правило не превышает нескольких процентов от объёма частиц коллоида, и его молекулы не в состоянии создать большого  $\delta$  даже при их полной ориентации. При приложении к коллоиду слабого поля молекулы межфазной границы легко ориентируются вместе с частицами, что обеспечивает константу Керра коллоида большой величины и малую величину  $\delta$ .

Количественное описание влияния электрического поля на показатели преломления обыкновенного  $n_{\perp}$  и необыкновенного  $n_{\parallel}$  лучей, разность которых пропорциональна  $\delta$ , в оптически однородной среде связано с построением целого ряда теорий, учитывающих ориентационную упорядоченность среды полем. Первая, наиболее успешная теория, была построена Ланжевеном и Борном для газов [1, 44]. Обобщение этой теории для



исследования жидкостей провели А. Петерлин и Г. Стюарт [45, 46]. Согласно их теории молекулы жидкости считались не взаимодействующими, поле световой волны, действующее на молекулы, считалось полем Лоренца, а ориентирующее молекулы поле — полем Дебая. Удовлетворительная сходимость этой теории с экспериментом достигается только для неполярных молекул, а к полярным молекулам она не применима, так как не учитывалось влияние взаимодействия молекул на их ориентацию в поле. Согласно теории Вукса—Замкова [47], правильно учитывающей взаимодействие между молекулами, следует брать поля, вращающие молекулы, меньшей величины и разделять поля, действующие на их постоянные и наведённые диполи. Различие между экспериментально измеренными и рассчитанными согласно этой теории константами Керра в жидкостях не превышает нескольких процентов [48]. Достоинство теории Петерлина—Стюарта состоит в том, что она, будучи обобщённой для описания ЭДЛ растворов макромолекул, может вполне удовлетворительно описывать их характеристики, несмотря на то что такие растворы рассеивают свет существенно больше, чем жидкости, и занимают промежуточное положение между низкомолекулярными системами и коллоидами. Рассматривая избыточное ДЛП, созданное макромолекулами в электрическом поле, авторы полагают макромолекулы эллипсоидами, поляризуемость которых влияет на показатель преломления растворов также, как и поляризуемость малых молекул в теории Ланжевена—Борна, а показатель преломления вакуума заменяют на показатель преломления низкомолекулярного растворителя [49]. Обобщение этой теории на коллоидные системы было проведено Г. Бенуа [50] и Ч. О'Конски [2] в предположении, что ориентация частиц осуществляется не полем Дебая, а полем между плоскопараллельными электродами в ячейке Керра, заполненной коллоидом. Согласно этой теории, разность  $n_{\parallel} - n_{\perp}$ , определяющая ДЛП разбавленных коллоидов, пропорциональна анизотропии поляризуемости частиц надмолекулярного размера и их концентрации. Такая теория вполне пригодна для интерпретации формы релаксационных и дисперсионных зависимостей электрооптического эффекта. Её обоснование связано с применимостью к коллоидам соотношения, часто используемого в оптике гомогенных сред [48]

$$n^2 - n_0^2 = 4\pi \frac{C}{m} \langle a \rangle, \quad (1)$$

где  $n$  и  $n_0$  — показатели преломления коллоида и окружающей частицу жидкости соответственно;  $C/m$  — отношение весовой концентрации дисперсной фазы в коллоиде к массе отдельной частицы;  $\langle a \rangle$  — средняя поляризуемость частицы. Соотношение (1) теоретически оправдано, если размеры частиц  $r$ , их концентрация и длина световой волны  $\lambda$  таковы, что равные объёмы коллоида порядка  $\lambda^3$  практически одинаково поляризуются электрическим полем световой волны. Разумеется, в этом случае  $r \ll \lambda$ .

В случае оптически гетерогенных рассеивающих свет систем, к которым следует отнести подавляющее большинство лиофобных коллоидов, применимость соотношения (1) теоретически не оправдана. Увеличение размеров частиц при неизменной концентрации  $C$  приводит к резкому увеличению энергии светорассеяния и снижению интенсивности прошедшего света по причине мутности коллоида. Это свидетельствует о том, что рассеянные частицами световые волны не когерентны, и при низкой концентрации  $C$  они не способны существенно повлиять на скорость распространения в коллоиде волнового фронта в направлении падающей световой волны, и значения  $n$  и  $n_0$  должны быть близки. В таких системах может существенно меняться мутность при изменении ориентационной упорядоченности частиц, как это было установлено ещё С. В. Уолкером [28].

Н. А. Толстой и П. П. Феофилов исследовали влияние поля знакопеременных прямоугольных электрических импульсов на электрооптические свойства коллоидов. Ими проводился эксперимент, в котором на экране осциллографа наблюдалась эюра, созданная модуляцией интенсивности света, прошедшего сквозь ячейку Керра, заполненную коллоидом и расположенную между скрещёнными поляризаторами (см. рис. 1), затем поляризатор ( $P$ ) или анализатор ( $A$ ) удалялся. Это приводило к резкому увеличению глубины модуляции  $J_A$  и почти не меняло форму эюры [24]. После проведения более детальных исследований Н. А. Толстой в работе [51] заключает: «В качестве основного электрооптического явления в коллоидах целесообразно изучать анизотропию поглощения света, т. е. дихроизм. ДЛП, изучавшееся большинством исследователей, есть, в общем, слабое побочное явление.» В сноске поясняется: «Сказанное во всяком случае справедливо для лиофобных коллоидов с не слишком малыми частицами, например такими, как графит, бензопурпурин, бентонит и многие другие. Внешним признаком этих коллоидов является видимый конус Тиндаля». В. Хеллер отмечал два основных явления, обусловленных рассеянием света в коллоидах, наведённых ориентацией частиц в градиентном потоке жидкости, — это дитиндализм и консервативный дихроизм [21]. Дитиндализм связан с поворотом плоскости поляризации рассеянного света, а консервативный дихроизм — прошедшего света при ориентации частиц.

Следует заметить, что дитиндализм в коллоидах ранее наблюдался Х. Диссельхорстом и Х. Фрэндлихом [52, 53]. Однако в подавляющем большинстве более поздних работ измеряемая в электрооптических и магнитооптических исследованиях коллоидов интенсивность  $J_A$  связывалась именно с ДЛП [54–58]. Ответ на вопрос, в какой степени это правомерно, можно дать, сопоставив влияние частиц на показатель преломления и коэффициент экстинкции рассеивающих свет коллоидов. Теоретическую оценку этого влияния можно провести, используя амплитудные функции рассеяния света частиц при нулевом угле рассеяния  $S_i(0)$ . Влияние частиц на инкремент показателя преломления и константу экстинкции можно охарактеризовать, используя комплексный показатель преломления системы частиц в прозрачной среде. Комплексный показатель преломления можно представить соотношением [10]:

$$m = n - in' = 1 - i \frac{2\pi}{k^3} \sum_{i=1}^L S_i(0), \quad (2)$$

в котором  $L$  — среднее число частиц в единице объёма, а  $k$  — волновой вектор рассеянной волны. Вещественные части амплитудных функций  $S_i(0)$  определяют запаздывание волны, а мнимые — ослабление её амплитуды. Константа ослабления света связана с мнимой частью  $m$  соотношением

$$\tau = 2kn' = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^N \text{Re}(S_i(0)). \quad (3)$$

Формула (2) не может быть сведена к формуле (3), так как получена для оптически неоднородных систем при условии расстояния между частицами, много большими длины световой волны, а не для оптически однородной среды.

Оценки, выполненные при использовании (1) и (2) для коллоидов со сферическими частицами [59], показывают, что если частицы соизмеримы с длиной световой волны и ослабляют проходящий световой поток в два и более раз на каждый сантиметр, показатель преломления коллоида  $n$  отличается от показателя преломления дисперсионной



среды  $n_0$  на величину, меньшую, чем ошибки измерения, в то время как согласно (1) разность  $n - n_0$  экспериментально измеряема даже в слабо концентрированных коллоидах. Измерения разности  $n - n_0$  могут быть выполнены разными способами в коллоидах с точностью  $10^{-5} \div 10^{-6}$  и выше. Нами были выполнены такие измерения при помощи двулучевого интерферометра Релея для водных коллоидов алмаза, графита и нанотрубок гидросиликата магния [60]. Они показали, что замена воды на коллоид в кювете, расположенной на пути одного из лучей интерферометра, не приводит к заметному сдвигу интерференционных полос даже в тех случаях, когда концентрация частиц столь высока, что интенсивность света ослабляется в несколько раз слоем коллоида толщиной 5 см. Это позволило заключить, что разность  $n - n_0$  меньше  $2 \cdot 10^{-6}$  для всех исследованных систем. Частицы в исследованных коллоидах были близки по форме к сферам, дискам и цилиндрам соответственно, а наибольший размер частиц менялся в пределах от 300 до 700 нм.

Электрооптические исследования этих коллоидов, когда поляризатор и анализатор скрещены и их линии поляризации составляют угол  $\pi/4$  с полем в ячейке Керра, показали, что отношение интенсивностей падающего и прошедшего анализатор света  $J_A/J$  велико и составляет десятки доли процента даже когда коллоиды разбавлены, а ослабление света коллоидом на пути 5 см в этом случае составляет несколько десятков процентов. Полученные значения  $J_A/J$  позволяют заключить, что наведённого полем ЭДЛ в этих коллоидах не наблюдается, а прошедший ячейку свет остаётся линейно поляризованным. Измерения дихроизма показали, что для коллоидов алмаза, графита и нанотрубок выполняются соотношения  $J_A/J = A^2/16$  и  $\psi = \arctan(A/4)$  [60]. Исключение, в работе [60], составляет водный коллоид вируса табачной мозаики, для которого ранее сообщалось об ЭДЛ [23], хотя светорассеяние в коллоиде велико. Также сообщалось о влиянии электрического поля на изменение интенсивности рассеянного таким коллоидом света [61].

Если изучать дихроизм в рассеивающих свет коллоидах, то следует учитывать, что интенсивность проходящего сквозь них света может существенно ослабляться. При количественной интерпретации дихроизма, учитывая закон Бугера, его величину целесообразно выразить через константу ослабления света  $\tau$  и толщину  $l$  слоя, ослабляющего свет, используя соотношение

$$N \equiv (\tau_{\parallel} - \tau_{\perp})l = \ln(J_{\parallel}/J_{\perp}), \quad (4)$$

где  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  — коэффициенты ослабления света при поляризации падающего света вдоль и перпендикулярно полю в ячейке соответственно. Измеряемая величина  $\ln(J_{\perp}/J_{\parallel})$  остаётся пропорциональной длине кюветы и концентрации частиц даже при высоком её значении и совпадает с использованной выше величиной дихроизма  $A$  при низкой концентрации частиц. Разность  $\tau_{\parallel} - \tau_{\perp}$  зависит от ориентационной упорядоченности частиц, и её можно выразить через функцию их ориентационного порядка  $\Phi$ .

В случае монодисперсных коллоидов, также как и в чисто молекулярных средах, обладающих дихроизмом, выполняется соотношение

$$\tau_{\parallel} - \tau_{\perp} = \Delta\tau \cdot \Phi. \quad (5)$$

Аналогичное соотношение справедливо и для ДЛП

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \Delta n \cdot \Phi. \quad (6)$$

Значения  $\Delta\tau$  и  $\Delta n$  отвечают насыщенной ориентации частиц, для которой  $\Phi = 1$ .

Экспериментальное измерение  $J_A/J$  при разной степени ориентации частиц не позволяет определить, какой вклад в это отношение вносит ДЛП, а какой дихроизм, если они малы. В коллоидах с низкой концентрацией частиц отношение  $J_A/J$  меняется пропорционально  $(n_{\parallel} - n_{\perp})^2$  в случае ЭДЛ, и  $(\tau_{\parallel} - \tau_{\perp})^2$  в случае ЭД. Как следует из (5) и (6), величина  $J_A/J$  меняется пропорционально  $\Phi^2$  при изменении параметров поля и времени. Это позволяет не разделять вклады ДЛП и дихроизма в наблюдаемый электрооптический эффект, связанный с измерением  $J_A/J$ , при определении электрических и геометрических характеристик частиц монодисперсных систем.

Величина  $\Delta n$ , входящая в (6), может быть рассчитана, если считать справедливым (1). Для этого достаточно заменить в (1) разность  $n^2 - n_0^2$  на  $2n(n_{\parallel} - n_{\perp})$ , а среднее значение поляризуемости  $a$  частиц заменить на среднее значение их анизотропии  $\gamma$  вдоль поля.

**Рассеяние света в электрическом поле.** Хорошо известно, что рассеянный свет чисто молекулярной или дисперсной системой будет частично поляризован, даже если рассеивающая свет система изотропна, а лучи падающего и прошедшего света не поляризованы [62, 63]. Если создавать ориентационную упорядоченность системы с осью симметрии, направленной вдоль луча, то прошедший свет не меняет своей поляризации, а интенсивности рассеянного света, поляризованного во взаимно перпендикулярных направлениях, будут по-разному меняться при изменении степени ориентационной упорядоченности частиц, что меняет поляризацию света, рассеянного в заданном направлении. Явление, связанное с изменением поляризации рассеянного света при изменении ориентации частиц или молекул, получило название дитиндализм. Наиболее легко оно наблюдается в коллоидах. Об изучении дитиндализма коллоидов в магнитном поле сообщалось К. Маджораной [29–35] и Диссельхорстом [52, 53], а в потоке жидкости — В. Хеллером [21, 64].

Наблюдения дитиндализма положили начало и иным исследованиям влияния магнитного и электрического полей на интенсивность и поляризацию рассеянного света. С. Келихом были получены зависимости характеристик молекулярного рассеяния от величины электрического поля мощного лазерного излучения, приводящего к ориентационной упорядоченности молекул разных групп точечной симметрии [15]. К таким характеристикам рассеяния относились частота рассеянного света, интенсивности компонент рассеянного света, поляризованных параллельно и ортогонально плоскости рассеяния, и степень деполяризации света. Им также показано, что если лазерное излучение ориентирует не молекулы, а сфероидальные частицы золота и серебра коллоидного размера, которые взвешены в жидкой дисперсионной среде, то возникающие изменения интенсивности и степени деполяризации рассеяния существенно выше, чем в чисто молекулярной среде [16]. Также теоретически рассмотрено влияние электрического и магнитного полей на рассеяние света растворами жесткоцепных полимеров и вирусов, которые можно считать тонкими жесткими палочками или дисками [17]. Результаты работ С. Келиха применимы к малым частицам, которые рассеивают свет как диполи. При описании электрического рассеяния света (ЭРС) более крупных частиц А. Шелудко и С. Стоилов предложили использовать относительное изменение интенсивности рассеяния  $\delta I/I$  неполяризованного света при ориентации частиц в электрическом поле [18]. Обычно используется рассеяние под прямым углом. Этот метод достаточно прост и надёжен, он широко использовался в экспериментальных электрооптических исследованиях коллоидов и макромолекулярных растворов сотрудниками болгарской и английской научных школ [19, 65]. Важной особенностью такого метода является то, что  $\delta I/I$  можно связать с использованной в (5) и (6) функцией ориентационного

порядка  $\Phi$  соотношением [61]

$$\frac{\delta I}{I} = \left( \frac{\delta I}{I} \right)_0 \cdot \Phi. \quad (7)$$

Здесь  $(\delta I/I)_0$ , аналогично  $\Delta\tau$  и  $\Delta n$  в (5) и (6), соответствует полной ориентации частиц вдоль поля. Если частицы — тонкие палочки, то  $(\delta I/I)_0$  можно рассчитать как для неполяризованного, так и для линейно поляризованного света [66]. В случае частиц произвольной формы и соизмеримых с длиной волны света  $(\delta I/I)_0$  аналитически рассчитать невозможно. Соотношение (7) в случае крупных частиц, также как и (5), выполняется только приближенно, однако его вполне достаточно для изучения поляризуемости и надежного определения размеров частиц в монодисперсных системах и распределения по ним в полидисперсных системах. Эти характеристики, определённые нами для водного полидисперсного коллоида, содержащего крупные частицы бензопурпурина, при использовании соотношений (5) и (7) хорошо согласуются [67].

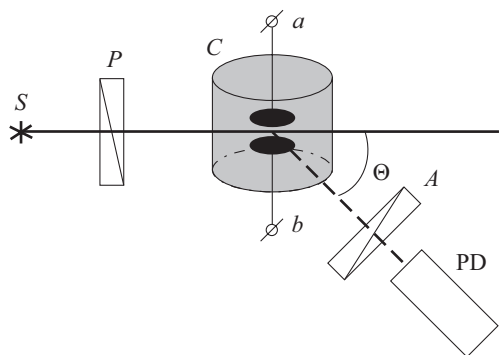


Рис. 2. Оптическая схема измерения ЭРС коллоида в электрическом поле

Общая схема оптической части установки для изучения ЭРС изображена на рис. 2.

Такая схема измерений близка к схеме, изображённой на рис. 1, но ячейка Керра заменена на ячейку (C) иной формы: круглый прозрачный цилиндр из стекла без натяжений с дискообразными электродами, параллельными плоскости рассеяния. Поляризатор (P) и анализатор (A) задают направления поляризации падающего и рассеянного света, обычно они параллельны или ортогональны плоскости рассеяния. Анализатор (A) и фотоприёмник (PD) расположены на лимбе, что позволяет менять угол рассеяния

$\theta$ , компенсатор фазы, как правило, не используется. При слабых интенсивностях рассеянного света на пути прошедшего светового пучка целесообразно ставить рог Вуда с целью ослабления бликов от стенок ячейки (C). Такая схема измерения может быть использована для определения индикатрис светорассеяния, соответствующих заданным направлениям электрического вектора падающей и рассеянной волн. Прикладывая к электродам a и b ячейки импульсы напряжения, можно изучать влияние ориентации частиц в поле на вид индикатрис и степень деполяризации рассеянного света.

**Функция ориентационного порядка и электрооптические методы.** Функция  $\Phi$ , определяющая величину электрооптических эффектов в молекулярных системах и коллоидов с малыми частицами может быть строго рассчитана. При описании ЭДЛ и ЭД справедливо соотношение [48, 68]

$$\Phi = \int_0^\pi \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} w(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (8)$$

где  $\theta$  — угол между полем  $E$  и общим дипольным моментом частицы;  $w(\theta)$  — функция углового распределения частиц, удовлетворяющая уравнению

$$\Delta w - \frac{1}{k_B T} \nabla(\vec{M} \cdot w) = \frac{1}{D_r} \frac{\partial w}{\partial t}, \quad (9)$$

в которое также входят момент сил  $\vec{M}$ , вращающих частицу, и её константа вращательной диффузии  $D_r$ .

Доказать применимость формулы (8) в общем случае для коллоидов не удаётся, а обоснования её для разных эффектов различаются [12, 61]. Однако формула (8) вполне пригодна при описании большинства электрооптических эффектов в коллоидах и связана с величиной эффекта формулой, обобщающей соотношения (5)–(7):

$$\alpha = \Delta\alpha \cdot \Phi, \quad (10)$$

где  $\alpha$  — величина эффекта;  $\Delta\alpha$  — электрооптический вес, он равен значению  $\alpha$ , которое достигалось бы при полной ориентации молекул или частиц вдоль поля. Определённые при использовании (8) в соотношении (10) электрические и геометрические характеристики коллоидных частиц, согласуются с результатами их исследования другими методами [4, 61, 69]. В молекулярных системах  $\Delta\alpha$  теоретически связывается с комплексным тензором оптической поляризуемости молекул и их счётной концентрацией. В коллоидных системах с частицами, соизмеримыми и превышающими  $\lambda$ ,  $\Delta\alpha$  может быть найден экспериментально при экстраполяции  $\alpha$  в область бесконечно большого поля, для которого  $\Phi = 1$ .

Рассмотрим функцию ориентационного порядка в некоторых частных случаях:

1. Если ориентация частиц в поле установилась и не меняется со временем, то  $\Phi$  зависит только от напряжённости поля  $E$ , анизотропии поляризуемости  $\gamma$  и дипольного момента  $\mu$  частиц. В этом случае  $\Phi$  может быть представлена соотношением

$$\Phi_{st} = \frac{3}{2} \int_0^1 x^2 \exp(\tilde{\gamma}x^2 + \tilde{\mu}x) dx \bigg/ \int_0^1 \exp(\tilde{\gamma}x^2 + \tilde{\mu}x) dx - \frac{1}{2}, \quad (11)$$

где  $\tilde{\gamma} = \gamma E^2 / (2k_B T)$ ,  $\tilde{\mu} = \mu E / (k_B T)$ .

При приложении к коллоиду синусоидального поля  $E = E_0 \sin \Omega t$  высокой частоты  $\Omega$ , когда ориентация частиц не успевает поменяться за период поля  $T = 2\pi/\Omega$ , можно полагать  $\tilde{\mu} = 0$  и  $E = E_0 \sqrt{2}$ .

2. При релаксации из состояния стационарной ориентации частиц в поле функция  $\Phi$  зависит от времени и константы вращательной диффузии частиц  $D_r$ . В этом случае

$$\Phi_{rel} = \Phi_{st} \exp(-6D_r t). \quad (12)$$

Если стационарная ориентация в поле не достигнута, то  $\Phi_{st}$  следует заменить на другое значение  $\Phi_0$ , равное  $\Phi$  в момент выключения поля. При релаксации из состояния насыщенной ориентации всех частиц  $\Phi_{st} = 1$ , а  $\Phi_{rel}$  зависит только от  $D_r$  и  $t$ .

3. При приложении к коллоиду синусоидального поля высокой частоты  $\Omega$  и амплитуды, меняющейся на более существенно низкой частоте  $\omega$ , а именно поля вида  $E = E_0 \sin \omega t \cdot \sin \Omega t$ , которое может создать только слабую ориентацию частиц, функция  $\Phi$  при установившемся со временем периодическом изменении ориентации частиц зависит от  $\omega$ ,  $D_r$  и  $t$ . Она определяется соотношением [70]

$$\Phi_\omega = \frac{E_0^2 \gamma}{60k_B T} \left( 1 + \frac{1}{1 + \tilde{\omega}^2} \cos 2\omega t + \frac{\tilde{\omega}}{1 + \tilde{\omega}^2} \sin 2\omega t \right), \quad (13)$$

где  $\tilde{\omega} = \omega / (3D_r)$ .

В случае синусоидального поля с постоянной амплитудой зависимость  $\Phi_\omega$  также зависит от дополнительного параметра  $\mu/\gamma$ .

**Методы определения размеров и электрических характеристик частиц.** Рассмотрим сначала как определять размеры, анизотропию поляризуемости и постоянный дипольный момент в монодисперсных коллоидах. В полидисперсных коллоидах необходимо определять функции распределения по этим характеристикам. Определение размера частицы может быть связано с определением её константы вращательной диффузии, которая зависит от объёма и фактора и формы частицы [71]. Часто под размером частицы понимают радиус сферы  $r$ , константа  $D_r$  которой такая же, как и у частицы. В этом случае для частицы в среде с вязкостью  $\eta$  справедливо соотношение  $D_r = k_B T / (8\pi\eta r^3)$ . Если известна форма частицы, то вычисляя фактор формы [9], можно более детально определять её размеры.

Для определения константы  $D_r$  можно использовать релаксацию электрооптического эффекта и дисперсионные зависимости электрооптического эффекта. В монодисперсном коллоиде величина электрооптического эффекта  $\alpha$  пропорциональна функции ориентационного порядка  $\Phi$ . Определив экспериментально релаксационную зависимость  $\alpha(t)$  или дисперсионную зависимость  $\alpha(\omega)$ , и сравнивая её с аналогичной теоретической, можно определить константу  $D_r$ , используя соотношения (11)–(13).

В полидисперсных системах размеры частиц меняются в некотором интервале  $r_1 \leq r \leq r_2$ , а константы  $D_r$  в интервале  $D_{r1} \leq D_r \leq D_{r2}$ . Для исследования полидисперсных систем, зависимости  $\alpha(t)$  и  $\alpha(\omega)$  и  $\alpha_S(\omega)$  следует обобщить, учитывая функции распределения частиц по размерам  $\varphi(r)$  или константам диффузии  $\varphi(D_r)$ . Заменяя константу  $D_r$  на зависимость  $D_r(r)$ , релаксационную зависимость можно представить в виде

$$\alpha(t) = \int_{r_1}^{r_2} \Delta\alpha \cdot \Phi_{st} \exp(-6D_r t) \varphi(r) dr. \quad (14)$$

В ряде случаев это соотношение можно использовать для определения функции  $\varphi(r)$ , рассматривая его как уравнение относительно  $f(r) = \Delta\alpha\varphi(r)$  [3, 4]. Следует учитывать, что значение  $\Phi_{st}$  зависит как от величины поля, так и размеров частиц, однако при ориентации частиц в поле большой величины можно полагать  $\Phi_{st} = 1$ . Если использованы короткие импульсы поля и стационарная ориентация частиц не достигается, то следует в (14) заменить  $\Phi_{st}$  на  $\Phi_0$ , а если амплитуда импульсов велика, то можно полагать, что  $\Phi_0$  не зависит от размеров частиц [72, 73]. Правая часть (14) с точностью до постоянного множителя должна также описывать автокорреляционную функцию  $G(t)$  интенсивности деполяризованной компоненты рассеянного света в методе динамического светорассеяния [74]. Экспериментальная проверка показала, что измеренные  $G(t)$  и кривая релаксации дихроизма  $N(t)$  для полидисперсного коллоида алмаза совпадают [75].

Дисперсионную зависимость  $\alpha(\omega)$  после подстановки (14) в (10) и учёта  $\varphi(D_r)$  можно представить соотношениями [5]

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 + \alpha_C \cos 2\omega t + \alpha_S \sin 2\omega t, \quad (15)$$

где

$$\alpha_0 = \frac{E_0^2 \gamma}{60 k_B T} \int_{D_{r1}}^{D_{r2}} \gamma \Delta\alpha \varphi(D_r) dD_r; \quad (16)$$

$$\alpha_C = \frac{E_0^2}{60k_B T} \int_{D_{r1}}^{D_{r2}} \gamma \Delta \alpha \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega/3D_r)^2}} \varphi(D_r) dD_r; \quad (17)$$

$$\alpha_S = \frac{E_0^2}{60k_B T} \int_{D_{r1}}^{D_{r2}} \gamma \Delta \alpha \frac{\omega/3D_r}{\sqrt{1 + (\omega/3D_r)^2}} \varphi(D_r) dD_r. \quad (18)$$

Определив экспериментально зависимости  $\alpha_C(\omega)$  и  $\alpha_S(\omega)$ , соотношения (17) и (18) можно рассматривать как уравнения, которые решаются относительно  $f(D_r) = \Delta \alpha \gamma \varphi(D_r)$ .

При исследовании поляризуемости частиц можно использовать значения стационарного электрооптического эффекта от напряжённости поля. Если ориентацию частиц создавать знакопеременными электрическими полями достаточно высокой частоты, то в (11) следует полагать  $\ddot{\mu} = 0$  и функция ориентационного порядка определяется анизотропией поляризуемости частиц и напряжённостью поля  $E$  согласно формуле [4]

$$\Phi_{st}(\gamma, E^2) = \frac{3}{2} \int_0^1 x^2 \exp\left(\frac{\gamma E^2 x^2}{2k_B T}\right) dx \bigg/ \int_0^1 \exp\left(\frac{\gamma E^2 x^2}{2k_B T}\right) dx - \frac{1}{2}. \quad (19)$$

В монодисперсном коллоиде зависимость  $\alpha(E^2)$  меняется пропорционально  $\Phi(\gamma, E^2)$ , а в полидисперсной системе соотношение (19) можно использовать для определения функции распределения  $\varphi(\gamma)$  частиц по значениям анизотропии их поляризуемости. В этом случае справедливо уравнение

$$\alpha(E^2) = \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \Delta \alpha \Phi_{st}(\gamma, E^2) \varphi(\gamma) d\gamma, \quad (20)$$

которое решается относительно  $f(\gamma) = \Delta \alpha \varphi(\gamma)$ . Релаксационная кривая электрооптического эффекта в полидисперсных системах, когда ориентация частиц стационарная, но ненасыщенная, зависит от  $\Phi_{st}(\gamma, E^2)$ . Она описывается более сложным соотношением, а именно [4]

$$\alpha(t, E^2) = \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \int_{D_{r1}}^{D_{r2}} \Delta \alpha \Phi_{st}(\gamma, E^2) \exp(-6D_r t) \varphi(D_r, \gamma) dD_r d\gamma, \quad (21)$$

здесь  $\varphi(D_r, \gamma)$  — функция распределения частиц по двум параметрам  $D_r$  и  $\gamma$ . Если экспериментально определить зависимость  $N(t, E^2)$ , то соотношение (21) можно рассматривать как уравнение относительно  $f(D_r, \gamma) = \Delta \alpha \varphi(D_r, \gamma)$ . Среднее значение анизотропии поляризуемости  $\langle \gamma \rangle$  можно представить соотношением [4]

$$\langle \gamma \rangle \equiv \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \gamma \cdot f(\gamma) d\gamma = \frac{15k_B T}{\alpha_{\max}} \frac{d\alpha}{dE^2} \bigg|_{E=0}. \quad (22)$$

Варьирование частоты поля позволяет изучать дисперсию поляризуемости и поверхностную проводимость частиц [76]. А с помощью соотношения (22) можно определять



$\langle \gamma \rangle$  без использования полей большой величины, если заранее известна максимальная величина электрооптического эффекта  $\alpha_{\max}$  для заданных частиц в коллоиде при заданной их концентрации.

Постоянный дипольный момент частиц  $\mu$  можно исследовать, используя соотношения (10) и (11) и экспериментально определяя зависимости  $\alpha(E)$  в постоянном поле и поле высокой частоты. Определив  $\gamma$  при исследованиях в поле высокой частоты, находим  $\mu$ , используя зависимость  $\alpha(E)$ , определённую в поле низкой частоты. Такая методика вполне реализуема, однако она мало пригодна при изучении полидисперсных систем.

Другой подход к исследованию электрических свойств частиц связан с использованием сильных полей. Сильное поле нашло своё применение в методике вращающегося поля, вначале предложенной Н. А. Толстым [42] для исследования постоянного дипольного момента частиц в полярных жидкостях, а затем дополненной для исследования как постоянных, так и наведённых диполей частиц в любых жидкостях [69]. В качестве электрооптического эффекта использовался консервативный дихроизм коллоидов.

Если вектор напряжённости поля медленно вращается с угловой скоростью  $\omega$  в плоскости, перпендикулярной направлению луча, проходящего сквозь коллоид, то направление максимума функции углового распределения частиц вращается вслед за полем и отстаёт от него на некоторый угол  $\alpha$  [77, 78]. Величина этого угла обычно и определяет величину исследуемого электрооптического эффекта. Коллоид с частично ориентированными полем частицами является несовершенным поляроидом, который вращается за полем с угловой скоростью  $\omega$  и модулирует с частотой  $2\omega$  линейно поляризованный свет, проходящий сквозь коллоид. В результате интенсивность света, прошедшего сквозь коллоид и регистрируемого фотоприёмником, меняется со временем по закону

$$J(t) = J + \Delta J \sin(2\omega t + \alpha).$$

Для наиболее простого наблюдения этой модуляции достаточно в оптической схеме, изображённой на рис. 1, убрать анализатор и фазовую пластинку, а плоскопараллельные электроды в ячейке заменить на тонкие цилиндрические, параллельные световому лучу. В плоскости, перпендикулярной лучу, эти электроды лежат в вершинах правильного треугольника, через центр которого проходит световой луч. Приложив к электродам трёхфазное напряжение частотой  $\omega$ , в области луча можно получить поле, вектор напряжённости которого не меняется по модулю, но вращается с угловой скоростью  $\omega$ . Угол  $\alpha$  между линией поля и максимумом/минимумом поглощения света зависит от  $\omega$ ,  $\gamma$ ,  $D_r$  и  $\mu$  — постоянного дипольного момента частиц. Если приложить сильное поле, то движение частиц можно считать чисто механическим, и исследование анизотропии поляризуемости  $\gamma$  и дипольного момента  $\mu$  существенно упрощается.

Существует три метода таких исследований [69]. Первый из них (метод  $B_1$ -поля) связан с использованием полей заданной напряжённости  $E$  и вращающихся с угловой скоростью  $\omega$ . Поле создаётся приложением к цилиндрическим электродам напряжений

$$V_i = V_0 \sin \left( \omega t + \frac{2\pi}{3}(i-1) \right), \quad i = 1, 2, 3.$$

Второй метод (метод  $B_2$ -поля) использует поля, в которых частицы вращаются только за счёт  $\gamma$  частиц. Этого можно добиться, если к цилиндрическим электродам куветы приложить электрические напряжения

$$U_i = U_0 \sin \Omega t \cdot \sin \left( \omega t + \frac{2\pi}{3}(i-1) \right), \quad i = 1, 2, 3.$$

Вектор поля  $\vec{E}$ , созданного такими напряжениями, будет, медленно вращаясь с угловой скоростью  $\omega$ , одновременно быстро осциллировать с частотой  $\Omega$ , и влияние дипольного момента  $\mu$  на ориентацию частиц исчезнет.

Третий метод (метод  $B_3$ -поля) использует наложение  $B_1$ - и  $B_2$ -полей равной угловой скорости  $\omega$  и равной эффективной напряжённости ( $V_0 = U_0/\sqrt{2}$ ), но ортогональных направлений. Каждое из полей  $B_1$  и  $B_2$  создаётся в кювете своей тройкой цилиндрических параллельных лучу электродов, а вектор  $\vec{E}$  суммарного поля, медленно вращаясь с угловой скоростью  $\omega$ , одновременно быстро осциллирует, меняя свое направление на угол  $\pi/2$ . В результате воздействия  $B_1$ - и  $B_2$ -полей на наведённый дипольный момент частицы, лежащий в плоскости вращения полей, возникающие средние моменты сил равны по величине, но противоположны по направлению. Средний момент сил, вращающий постоянный дипольный момент  $\mu$  частиц, зависит только от  $B_1$ -поля.

Если поле  $E$  достаточно велико, то движение частиц становится механическим и происходит в плоскости вращения вектора напряжённости поля. Здесь мы рассмотрим случай, когда направления постоянного дипольного момента частиц и их большей поляризуемости совпадают. Если система монодисперсна, то угол  $\theta$  между дипольным моментом  $\vec{\mu}$  частицы и полем  $\vec{E}$  при установившемся вращении частиц определяется из уравнения

$$\frac{\gamma E^2}{2} \sin 2\theta + \mu E \sin \theta = \frac{k_B T}{D_r} \omega. \quad (23)$$

Он совпадает с углом отставания  $\alpha$  оптического сигнала. В полидисперсной системе, чем больше размер частицы, тем больше угол её отставания от поля, и углы  $\theta$  и  $\alpha$  связаны соотношением [79]:

$$\tan 2\alpha = \frac{\int_{D_{r1}}^{D_\omega} \sin 2\theta f(D_r) dD_r}{\int_{D_{r1}}^{D_\omega} \cos 2\theta f(D_r) dD_r},$$

где  $D_{r1}$  соответствует самым маленьким частицам в коллоиде, а  $D_\omega$  отвечает самым крупным частицам, для которых уравнение (23) имеет устойчивое решение.

**Полидисперсность.** Если система полидисперсная, то необходимо знать, как зависит от размеров частиц  $\Delta\alpha$ , входящее в (10). Величины  $\Delta\tau$  и  $\Delta n$ , определяющие ЭДЛ и ЭД по-разному зависят от размеров частиц, если они меньше, соизмеримы или превышают длину световой волны.

Величину  $\Delta\tau$ , входящую в (5), можно рассматривать как произведение поперечного сечения частиц на их счётную концентрацию и на разность сечений рассеяния частицы для света поляризованного вдоль и ортогонально линии ориентации частиц вдоль поля [10, 11]. Последние определяются формой частиц и отношением их размеров к длине световой волны. Для несферических частиц, соизмеримых с длиной световой волны  $\lambda$ , величину  $\Delta\tau$  удастся рассчитать только в отдельных редких случаях, если падающий свет монохроматический. Если область изменения  $\lambda$  широкая, то в ряде случаев разность факторов эффективности можно считать постоянной величиной, тогда  $\Delta\tau$  меняется пропорционально  $r^2$ . Величина  $\Delta n$  пропорциональна анизотропии поляризуемости частиц, которая как на оптической, так и на низкой частоте пропорциональна  $r^3$ . Характер зависимости  $(\delta I/I)_0$  от размеров частиц различается в области малых и больших размеров. Если  $r \ll \lambda$ , то  $(\delta I/I)_0$  также как и интенсивность светорассеяния меняется пропорционально квадрату поляризуемости частиц  $a$ , а значит  $r^6$ . При

$r < \lambda$  можно полагать, что интенсивность рассеянного частицей света и  $(\delta I/I)_0$  меняются пропорционально поперечному сечению частицы, а значит  $r^2$ . В области размеров частиц, сопоставимых с длиной световой волны, зависимость  $(\delta I/I)_0$  носит сложный характер. На неё влияет форма и внутреннее строение частиц, поляризация падающего и рассеянного света. Для белого света эта зависимость более плавная, чем для монохроматического. В случае решения уравнений (17), (18), (20) и (21) и определения функций распределения частиц по  $\phi(D_r)$  и  $\phi(\gamma)$  необходимо знать зависимости оптических весов от  $D_r$  и  $\gamma$ . Такие зависимости могут быть установлены, если учесть, что  $D_r$  пропорциональна  $r^{-3}$ ,  $\gamma$  пропорциональна  $r^3$ , а зависимость этих весов от  $r$  известна.

Так как разброс размеров и других параметров частиц является одним из основных свойств большинства коллоидов, то при описании их электрооптических свойств необходимо знать функции распределения частиц по их параметрам. Рассмотрим математическую задачу определения функций распределения частиц по  $r$ ,  $\gamma$  и  $D_r$  с оптическими весами.

**Постановка задачи об определении функции распределения частиц по параметрам.** Выражения (14), (17), (18), и (20) можно рассматривать, как уравнения вида

$$A(\psi) = \int_a^b \alpha(\psi, \xi) f(\xi) d\xi, \quad \psi \in [c, d], \quad \xi \in [a, b], \quad (24)$$

содержащие ядро уравнения  $\alpha(\psi, \xi)$  и искомую функцию распределения частиц по параметру  $\xi$  с весом —  $f(\xi) = \Delta K_\xi \cdot \phi(\xi)$ . Весовая функция  $\Delta K_\xi$  обычно задаётся аналитически, после чего определяется  $\phi(\xi)$ . Левая часть уравнения (24) является экспериментально измеряемой функцией от  $\psi$ , параметра поля или времени.

Выражение (21) представляет собой более сложное уравнение того же типа, что и (24)

$$A(\psi_1, \psi_2) = \int_{a_1}^{b_1} \int_{a_2}^{b_2} \alpha(\psi_1, \psi_2, \xi_1, \xi_2) f(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2. \quad (25)$$

Существует ещё одна проблема, возникающая при численном решении уравнений (24) и (25). Она связана с определением пределов интегрирования этих уравнений, так как решение тем точнее может быть определено, чем точнее указана область интегрирования. Указание пределов интегрирования входит в постановку данной математической задачи. Они могут быть определены из дополнительной информации о решении, или анализа левых частей уравнений.

**Методы решения.** Уравнения (24) и (25) — это уравнения Фредгольма 1-го рода, а решение их относится к классу некорректных задач [80, 81]. Выбор способа решения зависит от вида ядра  $\alpha(\psi, \xi)$  и дополнительной информации об искомой функции  $f(\xi)$ . Даже малые ошибки экспериментально измеряемой зависимости  $A(\psi)$  могут вызвать существенные ошибки искомых функций, если область определения функции неоправданно широкая. Существует несколько способов использования дополнительной информации, делающих задачи решения уравнений (24) и (25) математически устойчивыми. Также может быть использован дополнительный анализ левых частей уравнений (24) и (25) и замена этих уравнений на аналогичные, но содержащие модифицированные ядра  $\alpha(\psi, \xi)$  [82]. Так например, если дифференцировать или интегрировать уравнение (24) по внешней переменной  $\psi$ , то получаем уравнения относительно  $f(\xi)$  с новыми ядрами. А если учесть, что в уравнения (14), (17), (18), (20) и (21) входят внешняя

и внутренние переменные в виде произведения или отношения ( $D_r \cdot t$ ,  $D_r^{-1} \cdot \omega$  и  $\gamma \cdot E^2$ ), то интегрирование по частям позволяет получать уравнения с измененными левыми частями, теми же ядрами, но относительно моментов производных от функции распределения  $\xi^k f^{(k)}(\xi)$ . Анализ области изменения аргумента  $\xi$ , в которой существенно изменяются моменты, целесообразен при уточнении области интегрирования  $[a, b]$ .

**Аналитическое задание  $\varphi(\xi)$ .** Самый простой и распространённый способ решить уравнение (24) — представить  $\varphi(\xi)$  или  $f(\xi)$  аналитической зависимостью, в которой требуется определить малое число неизвестных коэффициентов. Чаще всего так определяют функцию распределения частиц по размерам  $\varphi(r)$ . Обычно её представляют как нормально-логарифмический или нормальный закон распределения частиц по размерам. Определяемые параметры в этих случаях — это размер, отвечающий максимуму  $\varphi(r)$ , и полуширина  $\varphi(r)$ . Нормально-логарифмическая зависимость числа частиц от их размеров теоретически обоснована для процесса дробления [83], однако, как показала экспериментальная проверка, эта зависимость хорошо оправдывается и в большом количестве простых дисперсных систем, частицы которых получены синтезом, а агрегаты из них — коагуляцией. Такое распределение частиц по размерам часто предполагается при анализе кривых релаксации электрооптического эффекта [84, 85].

Гауссова (нормальная) зависимость  $\varphi(r)$  наблюдается для агрегатов, состоящих из большого числа частиц, близких по размерам к молекулам (3–10 нм).

**Метод регуляризации.** Предполагается, что решение уравнения (24) принадлежит к классу непрерывных функций. Согласно теории метода [86, 87] решение  $f(\xi)$  уравнения (24) зависит от свободного параметра — параметра регуляризации. Данный подход является общим и некоторые алгоритмы его реализации использованы при обработке экспериментальных результатов светорассеяния для получения  $\varphi(r)$  [88]. Так как вид уравнений (24) и (25) и условия, накладываемые на решения, одинаковы, то ограничимся рассмотрением только уравнения (24). Компьютерное моделирование показало, что наиболее прост и эффективен при решении задач электрооптики метод регуляризации нулевого порядка, если решение считать непрерывным и кусочно-гладким. Стандартные компьютерные программы решения уравнения (24) методом регуляризации при автоматическом выборе параметра  $\alpha$  и интервала  $[a, b]$  реализованы в ряде математических пакетов (например, Matlab, Maple, Mathematica и др.). Они позволяют надёжно рассчитывать решение уравнения (24), если искомая функция распределения  $f(\xi)$  имеет один максимум, и не применимы для решения уравнения (25). Расчёты модельных функций показали, что если  $[a, b]$  и  $\alpha$  выбирать вручную, то методом регуляризации решение  $f(\xi)$  можно рассчитать вполне точно даже в случаях, когда  $f(\xi)$  содержат несколько максимумов, а экспериментальные данные получены с небольшой погрешностью в измерениях [6, 7]. Эти расчёты подтвердили то, что существующие алгоритмы выбора  $\alpha$  и  $[a, b]$  без учёта индивидуальных особенностей зависимостей  $\alpha(\varphi, \xi)$  и  $A(\varphi)$  плохо обоснованы и мало эффективны.

**Метод штрафных функций.** Метод учитывает особенности ядра и левой части уравнения (24). Искомая функция  $f(\xi)$  должна удовлетворять как основному уравнению (24), так и ряду других, например, модифицированным способами, рассмотренными выше. Основные концепции метода принадлежат Л. К. Бабаджаняну [89]. Приведенные модельные расчёты показали, что точность определения им функций  $f(\xi)$ , если они имеют сложный вид, существенно превышает точность метода регуляризации. Более того, метод не содержит свободных параметров, не критичен к выбору интервала  $[a, b]$ , также удовлетворительно применим к решению уравнения (25), более сложного для численного решения, чем (24). Важно и то, что для создания современной

электрооптической аппаратуры, позволяющей автоматически определять функции распределения для широкого класса дисперсных систем, нужна разработка методов, которые не требуют подбора свободных параметров. Основная идея метода может быть описана следующим образом.

1. Рассматривается  $n$  — параметрическое семейство

$$F = \{f(c, \xi), c = (c_1, \dots, c_n) \in \mathbb{R}\}.$$

2. В качестве приближенного решения уравнения (24) используется функция  $f(\xi) \in F$ , удовлетворяющая дополнительным ограничениям, которые включают в себя модификации уравнения (24) или другую известную о функции  $f(\xi)$  информацию. Для удовлетворения всем требованиям к  $f(\xi)$  строятся штрафные функции  $\phi_1(c), \dots, \phi_m(c)$ , которые равны 0, если условие выполнено и больше 0, если условие не выполнено.

3. Ищется набор параметров  $\hat{c}$ , для которого достигается минимум функционала

$$G(c) = \sum_{k=1}^m \beta_k \phi_k(c),$$

где  $\beta_1, \dots, \beta_n$  — весовые коэффициенты.

Детальную реализацию алгоритма для уравнений электрооптики можно найти в работе [8].

### Основные результаты.

**Анизотропия электрической поляризуемости коллоидных частиц.** Методы  $B_2$ -поля и синусоидальных полей были использованы для изучения анизотропии электрической поляризуемости коллоидных частиц [4, 79]. Эти методы позволили получить средние значения анизотропии поляризуемости для ряда коллоидных систем. Для водных коллоидов анизотропия поляризуемости частиц размером 1 мкм  $\sim 10^{-12}$  СГСЕ. В. Н. Шиловым с сотрудниками была разработана теория поляризуемости сфероидальных коллоидных частиц. Эта теория учитывает не только собственную поляризуемость частиц, но и поляризацию их двойного электрического слоя. В ней получена зависимость анизотропии поляризуемости от размеров частиц заданной формы. Основным параметром теории является  $Z$  — отношение удельной поверхностной проводимости  $\kappa^\sigma$  к электропроводности дисперсионной среды  $K$ . Формулы этой теории для поляризуемости сфероидов совместно с функцией распределения частиц по размерам  $f(r)$  могут быть использованы для вычисления зависимостей  $N(E)$  при воздействии синусоидальных полей и зависимостей  $\alpha(\omega)$  при воздействии вращающегося поля,  $B_2$  для полидисперсных систем. Сравнение этих вычислений с соответствующими экспериментальными данными позволит дать ответ на вопрос, может ли теория поляризуемости сфероидальных частиц хорошо описывать электрооптические эффекты в реальных коллоидных системах. Следующие положения теории могут быть проверены экспериментально.

1. Соответствие формы теоретических кривых, которая зависит от вида функции  $\gamma(r)$  теории поляризуемости сфероидальных частиц и определяется значением параметра  $Z$  (параметр  $Z = \kappa^\sigma/K$  одинаков для всех частиц коллоидной системы), экспериментальным кривым.

2. Немонотонность теоретической зависимости  $\gamma(Z)$  может быть экспериментально подтверждена электрооптическими исследованиями во вращающемся поле второго рода. Действительно, согласно уравнению движения частиц в таких полях (23) синус угла отставания  $\alpha$  частиц от поля обратно пропорционален значению анизотропии

электрической поляризуемости частиц. Следовательно, если при вариации параметра  $Z$  наблюдается максимум значения угла отставания  $\alpha$ , то это означает, что при концентрации электролита, отвечающей этому максимуму, имеет место минимум анизотропии электрической поляризуемости частиц  $\gamma(Z)$ .

Проведённые эксперименты с водными коллоидами синтетического алмаза, бензопурпурина, палыгорскита и др. в синусоидальных и  $B_2$  полях подтвердили справедливость теории. Эти экспериментальные данные позволяют получить значения  $Z$  и удельной поверхностной проводимости, предварительно определив объёмную электропроводность коллоида  $K$ . Значения поверхностной проводимости  $\kappa^0$  частиц в воде обычно имеют порядок величины  $10^{-9}\Omega^{-1}$ . Подробно эти эксперименты изложены в работах [4, 72, 90–93]. В качестве примера значения анизотропии электрической поляризуемости некоторых частиц приведены в таблице.

Значения  $\gamma \times 10^{15} \text{ см}^3$  для частиц разных размеров

	$r = 0,5 \cdot 10^5 \text{ см}$	$r = 2,5 \cdot 10^5 \text{ см}$	$r = 5 \cdot 10^5 \text{ см}$
Алмаз	2,7	260	1600
Анисалдазин	2,6	245	1430
Анизилиденбензидин	2,1	165	895

Результаты изучения анизотропии электрической поляризуемости ряда коллоидных частиц в воде с помощью методов светорассеяния [90, 91] подтвердили результаты, полученные методами, основанными на изучении дихроизма.

**Постоянный электрический дипольный момент коллоидных частиц.** Как уже отмечалось выше, первое упоминание о существовании постоянного дипольного момента коллоидных частиц было сделано в работе Н. А. Толстого и П. П. Феофилова в 1949 г. [24].

Наиболее продуктивным методом исследования постоянного электрического дипольного момента частиц является метод вращающегося поля, допускающий простую интерпретацию экспериментальных результатов.

Вращающий момент, испытываемый частицей со стороны поля  $E$  в описанном методе  $B_2$ -поля, в случае стационарного движения частицы связан с моментом вращательного трения соотношением:

$$\gamma E^2 \sin 2\alpha = \eta V[p]\omega.$$

Угол  $\alpha = \alpha(\omega/E^2)$ , при  $\omega/E = \text{const}$  (задаётся экспериментально) должна оставаться постоянной и величина угла  $\alpha$ . Следует заметить, что сказанное справедливо и для полидисперсного коллоида.

В методе  $B_3$ -поля стационарное вращение частицы описывается уже другим уравнением:

$$\mu E \sin \alpha = \eta V[p]\omega,$$

и угол  $\alpha = \alpha(\omega/E)$  должен теперь всегда сохраняться постоянным при  $\omega/E^2 = \text{const}$  (а если  $\mu = 0$ , то эффект не должен наблюдаться). Были исследованы водные коллоиды разных типов: алмаз, анисалдазин, анизилиденбензидин, графит и палыгорскит [69]. Во всех случаях  $\alpha$  остаётся не зависящим от  $E$ . Отметим, что  $\alpha$  не сохраняется постоянным, если его измерять в  $B_2$ -поле при постоянном значении  $\omega/E$ , а в  $B_3$ -поле — при неизменном  $\omega/E^2$ .



Этот метод позволяет получить зависимость  $\alpha(\omega)$  в  $B_3$ -поле. Сравнение кривых  $\alpha(\omega)$  в  $B_2$  и  $B_3$ -полях показывает, что при выбранной напряжённости поля относительное влияние постоянного диполя на ориентацию частиц выражено сильнее, чем наведённого диполя (углы  $\alpha$  в  $B_3$ -поле меньше, чем в  $B_2$ -поле при одном и том же эффективном значении  $E$ ). Если бы постоянный диполь отсутствовал совсем, то кривые в  $B_2$  и  $B_1$ -полях должны были бы слиться, что действительно наблюдается, например, для металлических частиц в масле (помещённых в неполярную дисперсионную среду) [69]. Но если в ориентации частицы роль наведённого диполя мала, то вплотную должны сближаться зависимости  $\alpha(\omega)$  в  $B_1$  и  $B_3$ -полях.

Отметим, что единый электрооптический опыт с  $B$ -полями позволяет особенно просто устанавливать взаимное расположение оси постоянного диполя и оси наибольшей электрической поляризуемости частицы. Если наведённый и постоянный дипольные моменты направлены вдоль одной и той же оси частиц, то связанные с ними вращательные моменты в  $B_1$ -поле суммируются и это приводит к тому, что частицы отстают на угол меньший, чем в  $B_2$  и в  $B_3$ -полях, что и наблюдается на опыте.

Количественные исследования позволили найти значения постоянного диполя частиц в полярных дисперсионных средах. Ниже приведём наиболее важные результаты этих исследований.

1. Сопоставление теоретических и экспериментальных зависимостей  $\alpha(\omega)$  в  $B_3$ -полях показало, что значение  $\mu$  пропорционально площади поверхности частицы. Это устанавливает поверхностную природу постоянного диполя [69].

2. Величина  $\mu$  не зависит от химической природы частиц, но зависит от природы дисперсионной среды. Частицы различной природы имеют одинаковый  $\mu$  в воде если объём и форма одинаковы [69].

3. Коллоидные частицы в неполярных средах ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) не обладают постоянным дипольным моментом. Это было показано в экспериментальных работах [24, 69].

4. Природа происхождения постоянного дипольного момента коллоидных частиц объясняется спонтанной униполярной ориентацией полярных молекул дисперсионной среды, адсорбированных на поверхности частицы.

5. Величина постоянного дипольного момента может быть изменена разрушением поверхностного слоя адсорбированных молекул среды. Это может быть сделано путём добавления поверхностно активных веществ или многовалентных ионов к коллоидной системе. Опыты во вращающихся полях показали, что величина дипольного момента имеет минимум около изоэлектрической точки [4].

Была проведена серия математических модельных экспериментов методом Монте-Карло [4]. Коллоидные частицы моделировались телами различной формы, которые были покрыты монослоем молекул воды (ST-2 модель). Имитировалось тепловое движение, и наблюдался минимум свободной энергии. Математические эксперименты показали, что молекулы воды образуют домен, обладающим дипольным моментом. Его величина близка к экспериментальной, и он направлен вдоль длинной оси частицы.

**Заключение.** К основным результатам, полученным научно-исследовательской школой Н. А. Толстого, в процессе совершенствования и использования методов электрооптики коллоидов можно отнести следующее.

1. Среди всех видов оптических изменений, наведённых электрическим полем в коллоидной системе, следует выделить двулучепреломление, дихроизм и изменения характеристик светорассеяния. Природа того или иного электрооптического явления существенным образом определяется размером коллоидных частиц по сравнению с длиной волны света  $\lambda$ . Основными видами наведённой оптической анизотропии, наблюдаемой

в прошедшем свете, в коллоидах с частицами размером порядка  $10^{-5}$  см является ЭД и ЭРС, а ЭДЛ практически отсутствует. Изучение свойств частиц дисперсной фазы меньших размеров с использованием классической схемы электрооптического эксперимента требует анализа вклада ЭДЛ и ЭД. Предложен метод определения вклада ДЛП и дихроизма в наблюдаемые электрооптические эффекты. Изучение электрических и геометрических характеристик коллоидных частиц электрооптическими методами следует проводить методами, основанными на анализе одного вида наведённого электрическим полем оптической анизотропии, что существенно упрощает интерпретацию экспериментальных данных.

2. Разработаны и реализованы электрооптические методы определения электрических и геометрических характеристик коллоидных частиц, основанные на использовании внешних электрических полей различного вида. Комплексное использование этих методов позволило определить значения электрической поляризуемости постоянного дипольного момента частиц различной химической природы в различных дисперсионных средах.

3. Разработаны и реализованы электрооптические методы определения функций распределения частиц по размерам непосредственно в рабочем растворе [8].

4. Показано, что постоянный электрический дипольный момент коллоидных частиц имеет поверхностную природу и обусловлен спонтанной, в среднем униполярной ориентацией полярных молекул дисперсионной среды на поверхности частиц. В неполярных дисперсионных средах постоянный дипольный момент отсутствует [69].

5. Показано, что электрическая поляризуемость коллоидных частиц обусловлена главным образом поляризацией их двойного электрического слоя, значение поляризуемости частиц, обусловленное различием их диэлектрических постоянных на порядок меньше [69]. Экспериментально обоснована теория электрической поляризуемости частиц С. С. Духина, В. Н. Шилова, обусловленная поляризацией двойного электрического слоя [94].

## Литература

1. Борн М. Оптика (Разд. Молек. Опт.). Гос. Науч.-Техн. Изд. Харьков-Киев, 1937. 521 с.
2. O'Konski C. T., Yoshioka K., Orttung W. H. Electric properties of macromolecules. IV. Determination of electric and optical parameters from saturation of electric birefringence in solutions // Chem. Rev. 1959. Vol. 63. P. 1558.
3. Войтылов В. В., Спартакос А. А., Трусов А. А. Электрооптический метод определения функции распределения дихроичных частиц по размерам, учитывающей их коэффициент ослабления света // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. С. 604–606.
4. Trusov A. A., Vojtylov V. V. Electro-optics and conductometry of polydisperse systems. Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press, 1993. P. 145.
5. Vojtylov V. V., Zernova T. Yu., Trusov A. A. Electrooptic and conductometric effects in colloids and suspensions in sinusoidally modulated electric fields // Colloid Journal. 1994. Vol. 56, № 4. P. 481–486.
6. Vojtylov V. V., Zernova T. Yu., Trusov A. A. Electro-optical study of the correlation between dimensions and polarizability of particles in colloid systems // Optics and Spectroscopy. 2001. Vol. 91, № 4. P. 634.
7. Vojtylov V., Zernova T., Spartakov A., Trusov A. et al. Determination of distribution of colloidal particles on their parameters in electro-optical investigation // Colloids and Surfaces (A). 2002. Vol. 209, N 2–3. P. 123–129.
8. Babadzhanyants L. K., Vojtylov A. V., Vojtylov V. V. et al. Analysis of polydispersity of macromolecular and nanodisperse systems by electrooptical methods // Polymer Sci. (C). 2010. Vol. 52, N 1. P. 93.
9. Войтылов В. В., Спартакос А. А., Старицкая Е. В., Трусов А. А. Магнитооптический эффект во вращающемся поле в случае полиморфного коллоида // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 313–316.
10. Ван де Холст Г. Рассеяние света малыми частицами. М., 1961. 536 с.
11. Шифрин К. С. Рассеяние света в мутной среде. М.: Гослитиздат, 1951. 228 с.

12. *Войтылов В. В., Трусов А. А.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. С. 405.
13. *Хлебцов Н. Г., Мельников А. Г.* Оптические эффекты в ориентированных дисперсных системах.
4. Стационарная теория ДЛП в дисперсиях с аксиальной ориентацией // Опт. и спектр. 1990. Т. 68, № 1. С. 238.
14. *Хлебцов Н. Г., Мельников А. Г., Богатырёв В. А.* и др. Оптические эффекты в дисперсных системах, индуцированные внешним полем: светорассеяние, линейный дихроизм, двойное лучепреломление // Оптика моря и атмосфер 4.1 / под. ред. Ф. Я. Сидько. Красноярск: Ин-т физики СО ФР СССР, 1990. 168 с.
15. *Kielich S.* Influence of a strong optical electric field on the molecular scattering of light // *Physica*. 1964. Vol. 30, N 9. P. 1717.
16. *Kielich S.* Orientation of colloid particles in laser optical fields and its effect on light scattering by colloids // *J. Coll. Int. Sci.* 1968. Vol. 28, N 2. P. 214.
17. *Kielich S.* Light scattering in solutions of rigid asymmetric biomacromolecules aligned in an electric or magnetic field // *Acta Physica Polonica (A)*. 1970. Vol. 37. P. 447.
18. *Stoylov S., Sheludko A., Chernev R.* // *Godishnik Sofiskiia Univ., Khim Fak.* 1963/64. Vol. 58. P. 113.
19. *Jennings B. R., Gerrard H. G.* Light scattering study of bentonite solutions when subjected to electric fields // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42. P. 511.
20. *Heller W.* The magnetic and optical anisotropy of selected microscopic crystals and the linear magneto-optical anisotropy of their suspensions // *Phys. Rev.* 1942. Vol. 62. P. 479.
21. *Heller W.* Anisotropic light scattering of streaming suspensions and solutions // *Rev. Mod. Phys.* 1959. Vol. 11. P. 1072.
22. *Benoit H.* The first years of modern electro-optics. A historical review // *Molecular and colloidal electro-optics* / ed. by S. P. Stoylov, M. V. Stoimenova. CRC Taylor and Francis, 2007. 594 p.
23. *Benoit H.* // *J. Chem. Phys.* 1950. Vol. 47. P. 718.
24. *Толстой Н. А., Феофилов П. П.* О некоторых электрооптических явлениях в коллоидах // Докл. АН. СССР. 1949. Т. 66. С. 617.
25. *Stoylov S. P., Stoilova-Mcphie S.* Electro-optic properties of organic nanotubes // *Adv. Colloid and Int. Sci.* 2011. Vol. 166. P. 24.
26. *Kerr J.* // *Rep. Brit. Assoc.* 1901. P. 568.
27. *Scholten P. C.* First century of colloid magneto-optics // *Indian J. Engineering & Material Sci.* 2004. Vol. 11. P. 323.
28. *Walker C. V.* Optical and magnetic properties of magnetite suspensions surface magnetization in ferromagnetic crystals // *Elec. Mag.* 1845. V. 1. P. 601.
29. *Majorana Q.* // *Compt. Rendus.* 1902. Vol. 135. P. 159.
30. *Majorana Q.* // *Compt. Rendus.* 1902. Vol. 135. P. 235.
31. *Majorana Q.* // *Rendic Accad Lincei.* 1902. Vol. 11-1. P. 374.
32. *Majorana Q.* // *Rendic Accad Lincei.* 1902. Vol. 11-1. P. 463.
33. *Majorana Q.* // *Rendic Accad Lincei.* 1902. Vol. 11-1. P. 531.
34. *Majorana Q.* // *Rendic Accad Lincei.* 1902. Vol. 11-1. P. 90.
35. *Majorana Q.* // *Rendic Accad Lincei.* 1902. Vol. 11-1. P. 139.
36. *Schmauss A.* // *Ann. Phys.* 1903. Vol. 10. P. 658.
37. *Schmauss A.* // *Ann. Phys.* 1903. Vol. 12. P. 186.
38. *Disselhorst H., Freundlich H., Leonhardt W.* // (Elster Geitel Festschrift) Braunschweig. 1915. P. 465.
39. *Muller H.* Electro-optical field mapping // *J. Opt. Soc. Amer.* 1941. Vol. 31. P. 286.
40. *Muller H., Sakmann B.* Electro-optical properties of colloids // *J. Opt. Soc. Amer.* 1942. Vol. 32. P. 309.
41. *Шпольский Э. В.* Электрооптические свойства коллоидов // Усп. физ. наук. 1945. Т. 27. С. 97.
42. *Толстой Н. А.* // Докл. АН. СССР. 1955. Т. 110. С. 893.
43. *Дерягин Б. В., Шулепов Ю. В.* О тангенциальной составляющей дипольного момента адсорбционного монослоя полярных молекул // Коллоид. журн. 1976. Т. 38, № 2. С. 245.
44. *Langevin P.* // *Le Radium.* 1910. Vol. 7. P. 249.
45. *Peterlin A., Stuart H. A.* Über den Einfluss der Rotationsbehinderung und der Anisotropie des inneren Feldes auf die Polarisation von Flüssigkeiten // *Ztschr. Phys.* 1939. Bd. 113. S. 663.
46. *Stuart H. A.* // *Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys.* 1939. Bd. 10. S. 27.
47. *Вукс М. Ф.* К теории явления Керра в жидкостях // Оптические исследования в жидкостях и растворах. Ташкент: Наука Узбекс. ССР, 1965. С. 133–138.
48. *Вукс М. Ф.* Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л., 1984. 336 с.
49. *Peterlin A., Stuart H. A.* // *Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys. Leipzig Akad. Verlagsgesellschaft.* 1943. Bd. 18. S. 10.

50. Benoit H. // Ann. Phys. 1951. Vol. 6. P. 561.
51. Толстой Н. А., Спартаков А. А., Хилько Г. И. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов. I. Постановка проблемы, основные методы и результаты // Коллоид. журн. 1960. Т. 22. С. 705.
52. Disselhorst H., Freundlich H. // Physik Z. 1915. Bd. 16. S. 422.
53. Disselhorst H., Freundlich H. // Physik Z. 1916. Bd. 17. S. 117.
54. Watanabe H., Morita A. Kerr effect relaxation in high electric fields // Adv. Chem. Phys. 1984. Vol. 56. P. 255.
55. Wilson S. R., Ridler P. J., Jenings B. R. Magnetic birefringence sizing of latex emulsion particles using a single low intensity pulse // J. Colloid Interface Sci. 1998. Vol. 201. P. 20.
56. Yamaoka K., Peikov V., Sasai R. et al. Theory and experiment of reversing-pulse electric birefringence: The case of bentonite suspensions in the absence and presence of cetylpyridinium chloride // Coll. And Surf. (A). 1999. Vol. 148. P. 43.
57. Dozov I., Paineau E., Antonova K. et al. Electric-field and magnetic-field alignment of liquid-crystalline clay suspensions and clay/polymer composites // J. Phys. Chem. (B). 2011. Vol. 115. P. 7751.
58. Jimenez M. L., Fornasari L., Mantegazza F. et al. Electric birefringence of dispersions of platelets // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 251.
59. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // Ann. Phys. 1908. Vol. 330. P. 377.
60. Войтылов В. В., Петров М. П., Спартаков А. А., Трусов А. А. Влияние размеров частиц на оптические и электрооптические свойства коллоидов // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. С. 687.
61. Stoylov S. P. Colloid electro-optics electrically induced optical phenomena in disperse systems // Adv. Colloid. Int. Sci. 1971. Vol. 3. P. 45.
62. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., 1977. 320 с.
63. Азмедов С. А., Коротеев Н. А. Методы нелинейной оптики и спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 544 с.
64. Heller W. // Kolloid Beih. 1933. Bd. 39. S. 1.
65. Jerrard H. G. Light scattering by poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate solutions subjected to electric fields // J. Phys. (C). 1965. Vol. 69. P. 2817.
66. Horn P., Benoit G., Oster G. Étude de la lumière diffusée par des solutions très diluées de batonnets optiquement anisotropes // J. Chem. Phys. 1951. Vol. 48. P. 530.
67. Войтылов В. В., Спартаков А. А., Трусов А. А. и др. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43, № 3. С. 440.
68. Fredericq E., Houssier C. Electric dichroism and electric birefringence. Oxford: Clarendon Press, 1973. 219 p.
69. Толстой Н. А., Спартаков А. А. Электрооптика и магнитооптика дисперсных систем. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996.
70. Trusov A. A., Vojtylov V. V., Zernova T. Yu. Electrooptic and conductometric effects in colloids and suspensions in sinusoidally amplitude modulated sine-shaped electric fields. // Colloids and Surfaces (A). 2002. Vol. 201.1. P. 31–40.
71. Цветков В. Н., Эскин В. Я., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
72. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Trusov A. A. et al. Electrooptical effects in colloid systems subjected to short pulses of strong electric field // J. Phys.: Cond. Matt. 2010. Vol. 22. 494106.
73. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Shalygin A. K. et al. Electro-optical effects in disperse systems in strong electric fields of arbitrary shape // Colloids and Surfaces (A). 2014. Vol. 456. P. 114–119.
74. Berne D. J., Pecora R. Dynamic light scattering: with application to chemistry, biology, and physics. Dover Publications Inc., 2000. 376 p.
75. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Rolich V. I. et al. Static, dynamic and electric light scattering by aqueous colloids of diamond // Diamond and Related Materials. 2016. Vol. 69. P. 177–182.
76. Petrov M. P., Shilov V. N., Trusov A. A. et al. Electro-optic research of polarizability dispersion in aqueous polydisperse suspensions of nanodiamonds // Colloids and Surfaces (A). 2016. Vol. 506. P. 40–49.
77. Куни Ф. М., Сторонкин Б. А. Броуновское вращение во внешних полях // Теор. мат. физика. 1977. Т. 31, № 3. С. 417.
78. Куни Ф. М., Мелехов А. А., Сторонкин Б. А. Трёхмерная вращательная релаксация во внешних полях // Теор. мат. физика. 1978. Т. 34, № 3. С. 374.
79. Толстой Н. А., Китанина Э. Л., Трусов А. А., Рудакова Е. В., Спартаков А. А. Электрооптические явления в лиофобных коллоидах. Электрооптические явления во вращающемся электрическом поле в случае полидисперсного коллоида // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. С. 497–503.
80. Pogorgelski W. Integral equations and their applications. London: Pergamon Press, 1966. Vol. 1. 714 p.
81. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.

82. Babadzanjan L. K., Bregman M. L., Trusov A. A. et al. Polydispersity of macromolecular solutions and colloids in electro-optics // *Colloids and Surfaces (A)*. 1999. Vol. 148. P. 29.
83. Колмогоров А. Н. О логарифмически нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении // Докл. АН. СССР. 1941. Т. 31, № 2. С. 99.
84. Schweitzer J., Jennings B. R. Electrooptic decay analysis for polydisperse systems // *Biopolymers*. 1972. Vol. 11. P. 1077.
85. Wanson R. M., Jennings B. R. The size dependence of the electrical polarizability anisotropy of aqueous colloids // *Proc. R. Soc. Lond. (A)*. 1996. Vol. 452. P. 1597–1608.
86. Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В. и др. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 226 с.
87. Сизиков В. С. Математические методы обработки результатов измерений. СПб.: Политехника, 2001. 240 с.
88. Ван Я., Чжан Е., Лукьяненко Д. В. и др. Метод решения обратной задачи восстановления функции распределения размеров частиц аэрозоля в атмосфере на множестве кусочно-выпуклых функций // Вычислительные методы и программирование. 2012. Т. 13. С. 49–66.
89. Babadzanjan L., Voitylov A. Numerical methods for inverse problems in electrooptics of polydisperse colloids // *Colloids and Surfaces (B)*. 2007. Vol. 56, N 1–2. P. 121.
90. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Voitylov V. V. Light scattering in colloids of diamond and graphite // *Colloids and Surfaces (A)*. 2012. Vol. 400. P. 52–57.
91. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Voitylov V. V. Light scattering by diamond and graphite nanodisperse systems with their particles orientationally ordered in an electric field // *Colloids and Surfaces (A)*. 2012. Vol. 414. P. 339–344.
92. Spartakov A., Trusov A., Voitylov A. et al. Electro-optics of polydisperse colloids // *Molecular and Colloidal Electro-Optics. Surfactant science*. CRC Taylor & Francis, 2007. Vol. 134, Ch. 7, P. 193–227.
93. Боровков С. П., Толстой Н. А., Войтылов В. В., Трусов А. А. и др. Влияние ионного состава дисперсионной среды на величину анизотропии электрической поляризуемости частиц алмаза // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. С. 1057–1063.
94. Shilov V. N., Borkovskaja Yu. B., Budankova S. N. Thin double layer theory of the wide-frequency range dispersion of the polarizability of nonconducting spheroidal particles // *Molecular and Colloidal Electro-Optics* / ed. by S. P. Stoylov, M. V. Stoimenova. CRC Taylor & Francis, 2007. Ch. 2. P. 39.

## References

1. Born M. *Optika (Razd. Molek. Opt.) [Optics (Section Molecular Optics)]*. Gos. Nauch.-Tekhn. Izd. Khar'kov-Kiev, 1937. 521 p. (In Russian)
2. O'Konski C. T., Yoshioka K., Orttung W. H. Electric properties of macromolecules. IV. Determination of electric and optical parameters from saturation of electric birefringence in solutions. *Chem. Rev.*, 1959, vol. 63, pp. 1558.
3. Voitylov V. V., Spartakov A. A., Trusov A. A. Elektroopticheskiy metod opredeleniia funktsii raspredeleniia dnkhroichnykh chastits po razmeram, uchityvaiushchei ikh koeffitsient oslableniia sveta [Electrooptical method of definition of the function of distribution of the dnkhroichnykh of particles by the sizes considering their coefficient of weakening of light]. *Opt. i spektr. [Optics and Spectroscopy]*, 1978, vol. 44, pp. 604–606. (In Russian)
4. Trusov A. A., Voitylov V. V. *Electro-optics and conductometry of polydisperse systems*. Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo, CRC Press, 1993, pp. 145. (In Russian)
5. Voitylov V. V., Zernova T. Yu., Trusov A. A. Electrooptic and conductometric effects in colloids and suspensions in sinusoidally modulated electric fields. *Colloid Journal*, 1994, vol. 56, no 4, pp. 481–486.
6. Voitylov V. V., Zernova T. Yu., Trusov A. A. Electro-optical study of the correlation between dimensions and polarizability of particles in colloid systems. *Optics and Spectroscopy*, 2001, vol. 91, no 4, pp. 634.
7. Voitylov V., Zernova T., Spartakov A., Trusov A. et al. Determination of distribution of colloidal particles on their parameters in electro-optical investigation. *Colloids and Surfaces (A)*, 2002, vol. 209, no 2–3, pp. 123–129.
8. Babadzhanyants L. K., Voitylov A. V., Voitylov V. V. et al. Analysis of polydispersity of macromolecular and nanodisperse systems by electrooptical methods. *Polymer Sci. (C)*, 2010, vol. 52, no 1, pp. 93.
9. Voitylov V. V., Spartakov A. A., Staritskaia E. V., Trusov A. A. Magnitoopticheskiy effekt vo vrashchaiushchemu pole v sluchae polimorfnoego kolloida [Magneto-optical effect in the rotating field in case of a polymorphic colloid]. *Kolloid. Zhurn.*, 2002, vol. 64, pp. 313–316. (In Russian)
10. Van de Kihulst G. *Rasseianie sveta malymi chastitsami [Light scattering on small particles]*. Moscow, 1961. 536 p. (In Russian)



11. Shifrin K. S. *Rasseianie sveta v mutnoi srede* [Light scattering in the muddy environment]. Moscow, Goslitizdat, 1951. 228 p. (In Russian)
12. Voitylov V. V., Trusov A. A. *Opt. i spektr.* [Optics and Spectroscopy], 1978, vol. 44, pp. 405.
13. Khlebtsov N. G., Mel'nikov A. G. Opticheskie efekty v orientirovannykh dispersnykh sistemakh. 4. Statsionarnaya teoriya DLP v dispersiyakh s aksial'noi orientatsiei [Optical effects in the focused disperse systems. 4. The stationary theory of DLP in dispersions with an axial orientation]. *Opt. i spektr.* [Optics and Spectroscopy], 1990, vol. 68, no 1, pp. 238. (In Russian)
14. Khlebtsov N. G., Mel'nikov A. G., Bogatyrev V. A. et al. Opticheskie efekty v dispersnykh sistemakh, indutsirovannyye vneshnim polem: svetorasseianie, lineinyi dikhroizm, dvoynoe lucheprelomlenie [The optical effects in disperse systems induced by the external field: light scattering, linear dichroism, double refraction]. *Optika moria i atmosfer 4.1*. Pod. red. F. Ia. Sid'ko. [Optics of the sea and atmospheres 4.1]. Ed. by F. Ia. Sid'ko. Kranoiarsk, In-t fiziki SO AN SSSR, 1990. 168 p. (In Russian)
15. Kielich S. Influence of a strong optical electric field on the molecular scattering of light. *Physica*, 1964, vol. 30, no 9, pp. 1717.
16. Kielich S. Orientation of colloid particles in laser optical fields and its effect on light scattering by colloids. *J. Coll. Int. Sci.*, 1968, vol. 28, no 2, pp. 214.
17. Kielich S. Light scattering in solutions of rigid asymmetric biomacromolecules aligned in an electric or magnetic field. *Acta Physica Polonica (A)*, 1970, vol. 37, pp. 447.
18. Stoylov S., Sheludko A., Chernev R. *Godishnik Sofiskiia Univ., Khim Fak.*, 1963/64, vol. 58, pp. 113.
19. Jennings B. R., Gerrard H. G. Light scattering study of bentonite solutions when subjected to electric fields. *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, pp. 511.
20. Heller W. The magnetic and optical anisotropy of selected microscopic crystals and the linear magneto-optical anisotropy of their suspensions. *Phys. Rev.*, 1942, vol. 62, pp. 479.
21. Heller W. Anisotropic light scattering of streaming suspensions and solutions. *Rev. Mod. Phys.*, 1959, vol. 11, pp. 1072.
22. Benoit H. *The first years of modern electro-optics. A historical review. Molecular and colloidal electro-optics*. Ed. by S. P. Stoylov, M. V. Stoimenova. CRC Taylor and Francis, 2007. 594 p.
23. Benoit H. *J. Chem. Phys.*, 1950, vol. 47, pp. 718.
24. Tolstoi N. A., Feofilov P. P. O nekotorykh elektroopticheskikh iavleniyakh v kolloidakh [About some electrooptical phenomena in colloids]. *Dokl. AN SSSR. [Proc. USSR Academy of Sciences]*, 1949, vol. 66, pp. 617. (In Russian)
25. Stoylov S. P., Stoilova-Mcphie S. Electro-optic properties of organic nanotubes. *Adv. Colloid and Int. Sci.*, 2011, vol. 166, pp. 24.
26. Kerr J. *Rep. Brit. Assoc.*, 1901, pp. 568.
27. Scholten P. C. First century of colloid magneto-optics. *Indian J. Engineering & Material Sci.*, 2004, vol. 11, pp. 323.
28. Walker C. V. Optical and magnetic properties of magnetite suspensions surface magnetization in ferromagnetic crystals. *Elec. Mag.*, 1845, vol. 1, pp. 601.
29. Majorana Q. *Compt. Rendus*, 1902, vol. 135, pp. 159.
30. Majorana Q. *Compt. Rendus*, 1902, vol. 135, pp. 235.
31. Majorana Q. *Rendic Accad Lincei*, 1902, vol. 11-1, pp. 374.
32. Majorana Q. *Rendic Accad Lincei*, 1902, vol. 11-1, pp. 463.
33. Majorana Q. *Rendic Accad Lincei*, 1902, vol. 11-1, pp. 531.
34. Majorana Q. *Rendic Accad Lincei*, 1902, vol. 11-1, pp. 90.
35. Majorana Q. *Rendic Accad Lincei*, 1902, vol. 11-1, pp. 139.
36. Schmauss A. *Ann. Phys.*, 1903, vol. 10, pp. 658.
37. Schmauss A. *Ann. Phys.*, 1903, vol. 12, pp. 186.
38. Disselhorst H., Freundlich H., Leonhardt W. (*Elster Geitel Festschrift*) Braunschweig, 1915, pp. 465.
39. Muller H. Electro-optical field mapping. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1941, vol. 31, pp. 286.
40. Muller H., Sakmann B. Electro-optical properties of colloids. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1942, vol. 32, pp. 309.
41. Shpol'skii E. V. Elektroopticheskie svoystva kolloidov [Electrooptical properties of colloids]. *Usp. fiz. nauk.* [Advances in Physical Sciences], 1945, vol. 27, pp. 97. (In Russian)
42. Tolstoi N. A. *Dokl. AN SSSR. [Proc. USSR Academy of Sciences]*, 1955, vol. 110, pp. 893. (In Russian)
43. Deriagin B. V., Shulepov Iu. V. O tangentsial'noi sostavliayushchei dipol'nogo momenta adsorbtsionnogo monosloia poliarnykh molekul [About tangential components of the dipolar moment of the adsorptive monolayer of polar molecules]. *Kolloid. Zhurn.*, 1976, vol. 38, no 2, pp. 245. (In Russian)
44. Langevin P. *Le Radium*, 1910, vol. 7, pp. 249.



45. Peterlin A., Stuart H. A. Über den Einfluss der Rotationsbehinderung und der Anisotropie des inneren Feldes auf die Polarisation von Flüssigkeiten. *Ztschr. Phys.*, 1939, vol. 113, pp. 663.
46. Stuart H. A. *Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys.*, 1939, vol. 10, pp. 27.
47. Vuks M. F. K teorii iavleniia Kerra v zhidkostiakh [To the theory of the phenomenon of Kerr in liquids]. *Opticheskie issledovaniia v zhidkostiakh i rastvorakh* [Optical researches in liquids and solutions]. Tashkent, Nauka Uzbek. SSR, 1965, pp. 133–138. (In Russian)
48. Vuks M. F. *Elektricheskie i opticheskie svoistva molekul i kondensirovannykh sred* [Electric and optical properties of molecules and the condensed environments]. Leningrad, 1984. 336 p.
49. Peterlin A., Stuart H. A. *Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys. Leipzig Akad. Verlagsgesellschaft*, 1943, vol. 18, pp. 10.
50. Benoit H. *Ann. Phys.*, 1951, vol. 6, pp. 561.
51. Tolstoi N. A., Spartakov A. A., Khil'ko G. I. Elektroopticheskie svoistva liofobnykh kolloidov. I. Postanovka problemy, osnovnye metody i rezul'taty [Electrooptical properties liofobic of colloids. I. Statement of a problem, main methods and results]. *Kolloid. Zhurn.*, 1960, vol. 22, pp. 705. (In Russian)
52. Disselhorst H., Freundlich H. *Physik Z.*, 1915, vol. 16, pp. 422.
53. Disselhorst H., Freundlich H. *Physik Z.*, 1916, vol. 17, pp. 117.
54. Watanabe H., Morita A. Kerr effect relaxation in high electric fields. *Adv. Chem. Phys.*, 1984, vol. 56, pp. 255.
55. Wilson S. R., Ridler P. J., Jenings B. R. Magnetic birefringence sizing of latex emulsion particles using a single low intensity pulse. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, vol. 201, pp. 20.
56. Yamaoka K., Peikov V., Sasai R. et al. Theory and experiment of reversing-pulse electric birefringence: The case of bentonite suspensions in the absence and presence of cetylpyridinium chloride. *Coll. And Surf. (A)*, 1999, vol. 148, pp. 43.
57. Dozov I., Paineau E., Antonova K. et al. Electric-field and magnetic-field alignment of liquid-crystalline clay suspensions and clay/polymer composites. *J. Phys. Chem. (B)*, 2011, vol. 115, pp. 7751.
58. Jimenez M. L., Fornasari L., Mantegazza F. et al. Electric birefringence of dispersions of platelets. *Langmuir*, 2012, vol. 28, pp. 251.
59. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 1908, vol. 330, pp. 377.
60. Voitylov V. V., Petrov M. P., Spartakov A. A., Trusov A. A. Vlianie razmerov chastits na opticheskie i elektroopticheskie svoistva kolloidov [Influence of the sizes of particles on optical and electrooptical properties of colloids]. *Opt. i spektr. [Optics and Spectroscopy]*, 2013, vol. 114, pp. 687. (In Russian)
61. Stoylov S. P. Colloid electro-optics electrically induced optical phenomena in disperse systems. *Adv. Colloid. Int. Sci.*, 1971, vol. 3, pp. 45.
62. Vuks M. F. *Rasseianie sveta v gazakh, zhidkostiakh i rastvorakh* [Dispersion of light in gases, liquids and solutions]. Leningrad, 1977. 320 p. (In Russian)
63. Akhmedov S. A., Koroteev N. A. *Metody nelineinoi optiki i spektroskopii rasseianiia sveta* [Methods of nonlinear optics and spectroscopy of light scattering]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 544 p. (In Russian)
64. Heller W.. *Kolloid Beih.*, 1933, vol. 39, pp. 1.
65. Jerrard H. G. Light scattering by poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate solutions subjected to electric fields. *J. Phys. (C)*, 1965, vol. 69, pp. 2817.
66. Horn P., Benoit G., Oster G. Étude de la lumière diffusée par des solutions tres diluées de batonnets optiquement anisotropes. *J. Chem. Phys.*, 1951, vol. 48, pp. 530.
67. Voitylov V. V., Spartakov A. A., Trusov A. A. et al. *Kolloid. Zhurn.*, 1981, vol. 43, no 3, pp. 440. (In Russian)
68. Fredericq E., Houssier C. *Electric dichroism and electric birefringence*. Oxford, Clarendon Press, 1973. 219 p.
69. Tolstoi N. A., Spartakov A. A. *Elektrooptika i magnitooptika dispersnykh sistem* [Electrooptics and magneto-optics of disperse systems]. Saint Petersburg, SPbSU Publ., 1996. (In Russian)
70. Trusov A. A., Vojtylov V. V., Zernova T. Yu. Electrooptic and conductometric effects in colloids and suspensions in sinusoidally amplitude modulated sine-shaped electric fields. *Colloids and Surfaces (A)*, 2002, vol. 201.1, pp. 31–40.
71. Tsvetkov V. N., Eskin V. Ia., Frenkel' S. Ia. *Struktura makromolekul v rastvorakh* [Structure of macromolecules in solutions]. Moscow, Nauka Publ., 1964. 720 p. (In Russian)
72. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Trusov A. A. et al. Electrooptical effects in colloid systems subjected to short pulses of strong electric field. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 2010, vol. 22. 494106.
73. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Shalygin A. K. et al. Electro-optical effects in disperse systems in strong electric fields of arbitrary shape. *Colloids and Surfaces (A)*, 2014, vol. 456, pp. 114–119.
74. Berne D. J., Pecora R. *Dynamic light scattering: with application to chemistry, biology, and physics*. Dover Publications Inc., 2000. 376 p.

75. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Rolich V. I. et al. Static, dynamic and electric light scattering by aqueous colloids of diamond. *Diamond and Related Materials*, 2016, vol. 69, pp. 177–182.
76. Petrov M. P., Shilov V. N., Trusov A. A. et al. Electro-optic research of polarizability dispersion in aqueous polydisperse suspensions of nanodiamonds. *Colloids and Surfaces (A)*, 2016, vol. 506, pp. 40–49.
77. Kuni F. M., Storonkin B. A. Brounovskoe vrashchenie vo vneshnikh poliakh [Brownian rotation in external fields]. *Teor. mat. fizika. [Theoretical and Mathematical Physics]*, 1977, vol. 31, no 3, pp. 417. (In Russian)
78. Kuni F. M., Melikhov A. A., Storonkin B. A. Trekhmernaya vrashchatel'naya relaksatsiya vo vneshnikh poliakh [Three-dimensional rotational relaxation in external fields]. *Teor. mat. fizika. [Theoretical and Mathematical Physics]*, 1978, vol. 34, no 3, pp. 374. (In Russian)
79. Tolstoi N. A., Kitanina E. L., Trusov A. A., Rudakova E. V., Spartakov A. A. Elektroopticheskie yavleniya v liofobnykh kolloidakh. Elektroopticheskie yavleniya vo vrashchaiushchemsya elektricheskom pole v sluchae polidispersnogo kolloida [The electrooptical phenomena in the liophobic colloids. The electrooptical phenomena in the rotating electric field in case of a polydisperse colloid]. *Kolloid. Zhurn.*, 1973, vol. 35, pp. 497–503. (In Russian)
80. Pogorgelski W. Integral equations and their applications. London, Pergamon Press, 1966, vol. 1. 714 p.
81. Tikhonov A. N., Arsenin V. Ia. *Metody resheniya nekorrektnykh zadach [Methods of the solution of incorrect problems]*. Moscow, Nauka Publ., 1979. 285 p. (In Russian)
82. Babadzanjanz L. K., Bregman M. L., Trusov A. A. et al. Polydispersity of macromolecular solutions and colloids in electro-optics. *Colloids and Surfaces (A)*, 1999, vol. 148, pp. 29.
83. Kolmogorov A. N. O logarifmicheski normal'nom zakone raspredeleniya razmerov chastits pri droblenii [About logarithmic normal law of distribution of the sizes of particles when crushing]. *Dokl. AN SSSR. [Proc. USSR Academy of Sciences]*, 1941, vol. 31, no 2, pp. 99. (In Russian)
84. Schweitzer J., Jennings B. R. Electrooptic decay analysis for polydisperse systems. *Biopolymers*, 1972, vol. 11, pp. 1077.
85. Wanson R. M., Jennings B. R. The size dependence of the electrical polarizability anisotropy of aqueous colloids. *Proc. R. Soc. Lond. (A)*, 1996, vol. 452, pp. 1597–1608.
86. Tikhonov A. N., Goncharkii A. V., Stepanov V. V. et al. *Chislennyye metody resheniya nekorrektnykh zadach [Numerical methods of the solution of incorrect problems]*. Moscow, Nauka Publ., 1990. 226 p. (In Russian)
87. Sizikov V. S. *Matematicheskie metody obrabotki rezul'tatov izmerenii [Mathematical methods of processing of results of measurements]*. Saint Petersburg, Politehnika Publ., 2001. 240 p. (In Russian)
88. Van Ia., Chzhan E., Luk'ianenko D. V. et al. Metod resheniya obratnoi zadachi vosstanovleniya funktsii raspredeleniya razmerov chastits aerozolia v atmosfere na mnozhestve kusochno-vypkulykh funktsii [Method of the solution of the return problem of restoration of function of distribution of the sizes of particles of an aerosol in the atmosphere on a set of piecewise and convex functions]. *Vychislitel'nye metody i programmirovaniye [Computing methods and programming]*. 2012, vol. 13, pp. 49–66. (In Russian)
89. Babadzanjanz L., Voitylov A. Numerical methods for inverse problems in electrooptics of polydisperse colloids. *Colloids and Surfaces (B)*, 2007, vol. 56, no 1–2, pp. 121.
90. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Voitylov V. V. Light scattering in colloids of diamond and graphite. *Colloids and Surfaces (A)*, 2012, vol. 400, pp. 52–57.
91. Klemeshev S. A., Petrov M. P., Voitylov V. V. Light scattering by diamond and graphite nanodisperse systems with their particles orientationally ordered in an electric field. *Colloids and Surfaces (A)*, 2012, vol. 414, pp. 339–344.
92. Spartakov A., Trusov A., Voitylov A. et al. Electro-optics of polydisperse colloids. *Molecular and Colloidal Electro-Optics. Surfactant science*. CRC Taylor & Francis, 2007, vol. 134, ch. 7, pp. 193–227.
93. Borovkov S. P., Tolstoi N. A., Voitylov V. V., Trusov A. A. Vliyanie ionnogo sostava dispersionnoi sredy na velichinu anizotropii elektricheskoi poliarizuemosti chastits almaza [Influence of ionic structure of the dispersive environment on the size of anisotropy of electric polarizability of particles of diamond]. *Kolloid. Zhurn.*, 1980, vol. 42, pp. 1057–1063. (In Russian)
94. Shilov V. N., Borkovskaya Yu. B., Budankova S. N. Thin double layer theory of the wide-frequency range dispersion of the polarizability of nonconducting spheroidal particles. *Molecular and Colloidal Electro-Optics*. Ed. by S. P. Stoylov, M. V. Stoimenova. CRC Taylor & Francis, 2007, ch. 2, pp. 39.

Статья поступила в редакцию 29 декабря 2016 г.

## Контактная информация

*Петров Михаил Павлович* — кандидат физико-математических наук; e-mail: m.p.petrov@spbu.ru

*Войтылов Алексей Владиславович* — кандидат физико-математических наук;

e-mail: a.voytylov@spbu.ru

*Войтылов Владислав Викторович* — доктор физико-математических наук, профессор;

e-mail: v.voytylov@spbu.ru

*Трусов Анатолий Анатольевич* — доктор физико-математических наук, профессор;

e-mail: a.trusov@spbu.ru

*Petrov Mikhail Pavlovich* — PhD; e-mail: m.p.petrov@spbu.ru

*Voitylov Alexei Vladislavovich* — PhD; e-mail: a.voytylov@spbu.ru

*Vojtylov Vladislav Victorovich* — Doctor of Physics and Mathematics, Professor;

e-mail: v.voytylov@spbu.ru

*Trusov Anatolii Anatolievich* — Doctor of Physics and Mathematics, Professor;

e-mail: a.trusov@spbu.ru